



ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ I VOL.  
вып. 2 ISSUE

ОКТАБРЬ 1964 OCTOBER

ТАРТУ ★ TARTU

ТАРТУСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
TARTU STATE UNIVERSITY

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

ORGANIC REACTIVITY

ТОМ I VOL.  
вып. 2 ISSUE

ОКТАБРЬ 1964 OCTOBER

ТАРТУ ★ TARTU

Тартуский государственный университет  
ЭССР, г.Тарту, ул.Оликооли, 18

РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ  
ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

(сборник научных статей)

На русском и английском языках

Редактор В.А. Пальм  
Корректоры М.В. Кузлина и Г. Лийв

-----  
Ротапринт ТГУ 1964. Печатных листов 15,7

Учетно-издательских листов 14,3.

Тираж 800. МВ-07279. Сдано в печать

17/X-1964. № заказа 1573.

Цена 1 руб.

# СОДЕРЖАНИЕ

стр.

## I. Эффекты строения

Б.А. П о р а й - К о ш и ц, Е.Ю. Б е л я е в, Е. Ш а д о в с к и, К вопросу о строе- нии и превращениях ароматических диазо- соединений. XXV. О влиянии строения алкил- арилнитрозаминов на реакцию денитрозиро- вания.....	10
Л.М. Л и т в и н е н к о, Р.С. Ч е ш к о и Р.С. П о п о в а. Влияние структуры на реакционную способность двуядерных аро- матических аминов.....	20
Ю.И. Х у р г и н, М.Г. Д м и т р и е в а, Е.В. Т р и п о л и т о в а. О констан- тах ионизации $\alpha$ -аминокислот и их N-ацильных производных.....	35
В.А. К о п т я г, В.П. П е т р о в и Т.Н. Ге- р а с и м о в а. Сопоставление влияния $\text{CH}_3\text{SO}_2$ - и $\text{NO}_2$ - групп на константы диссо- циации сопряженных кислот ароматических аминов.....	43
В.А. К о п т я г и В.П. П е т р о в. Линей- ная зависимость между влиянием $\text{CN}$ - и $\text{NO}_2$ - групп на диссоциацию ароматических карбоновых кислот.....	48
Л.А. М а й. Рефракции связей кремния и углерода и энергии их ионного разрыва.....	53
А.Б. Т о м ч и н, Л.С. Э ф р о с. Связь между положением максимумов в спектрах поглоще- ния и $\sigma$ -константами заместителей.....	59



М.А. Мостославский. Метод "пропорционального отклика" и некоторые возможности его применения.....	72
В.М. Маремьяэ, В.А. Пальм. Исследование кинетики щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты. I. Уточнение значений индукционных постоянных $\sigma^{\circ}$ .....	85

## II Эффекты среды

Е.А. Коврижных, В.М. Басманова, А.И. Шатенштейн. Влияние диэтилового эфира на скорость реакции бутиллития с бутилбромидом.....	103
Е.С. Рудakov, Я.А. Кивалин. Кинетика сольволиза третичного хлористого бутила в спиртах $C_4-C_8$ . Зависимость энергии активации от среды и температуры.....	114
И.А. Коппель, А.О. Кыргесаар, В.А. Пальм. Влияние природы и состава растворителя на константы скорости. IU. К вопросу о механизме сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$ в связи с наличием электрофильного катализа.....	125
И.А. Коппель. Влияние природы и состава растворителя на константы скорости. У. Исследование кинетики реакции сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$ в системе этанол-метанол.....	148

В.А. П а л ь м, А.О. К ы р г е с а а р. Влияние природы и состава растворителя на константы скорости. VI. Реакция между HCl и алифатическими спиртами в смесях спирты-бензол и спирты-нитробензол.....	157
Х.Р. Т и м о т х е у с, А.И. Т а л ь в и к. Исследование реакции ионизации нитроэфира в неводных средах.....	171
Ю.Л. Х а л д н а. О методах вычисления констант основности из результатов спектрофотометрических измерений.....	180
А.И. Ш а т е н ш т е й н, Э.С. П е т р о в М.И. Б е л о у с о в а. Равновесия при реакциях натрия и лития с дифенилом и нафталином в электронодонорных растворах.....	191

### III Механизмы реакций

Е.Ю. Б е л я е в, Б.А. П о р а й - К о ш и ц. К вопросу о строении и превращениях ароматических диазосоединений. XXVI. О механизме перегруппировки Фишера-Хеппа.....	204
А.И. Т а л ь в и к. О механизме кислотного катализа реакций карбонильных соединений.	214

### IV Краткие и предварительные сообщения

А.И. Ш а т е н ш т е й н, И.О. Ш а п и р о, Ю.И. Р а н н е в а, А.Г. К а м р а д. Сравнение подвижности $\alpha$ -атомов водорода фурана и тиофена методом дейтеробмена.....	232
---	-----

А.И. Ш а т е н ш т е й н, И.О. Ш а п и р о, Ю.И. Р а н н е в а, Н.Н. М а г д е - с и е в а, Ю.К. Ю р ь е в. Сравнение подвижности $\alpha$ -атомов водорода селено- фена и тиофена методом дейтерообмена...	236
Е.М. К о с о в е р. Разделение зарядов в пере- ходном состоянии в случае сольволиза трет.хлористого бутила.(на англ. языке).	238
И.В. Т а л ь в и к. К вопросу об аналогии меж- ду активированными состояниями щелочного и кислотного гидролиза сложных эфиров...	241
От редакции.....	244

# CONTENTS

pp.  
(Summaries)

## I. Structural Effects

B.A. P o r a i - K o s h i t s , E.Y. B e - l j a e v. To the Problem of the Structure and Reactions of Aromatic Diazo Compounds. XXV. Influence of the Structure of Alkyl-Aryl Nitrosamines on the Rate of Denitrosation Reaction.....	18
L.M. L i t v i n e n k o , R.S. T s c h e s c h - k o , R.S. P o p o v a. The Influence of the Structure on the Reactivity of Bicyclic Aromatic Amines.....	32
Y.I. K h u r g i n , M.C. D m i t r i e v a , E.V. T r i p o l i t o v a. On the Ionization Constants of $\alpha$ -Amino Acids and their N-Acylated Derivatives.....	41
V.A. K o p t j u g , V.P. P e t r o v , T.N. G e - r a s s i m o v a. The Comparison of the Influence of the $\text{CH}_3\text{SO}_2$ and $\text{NO}_2$ Groups on the Dissociation Constants of the Conjugated Acids of the Aromatic Amines.....	47
V.A. K o p t j u g , V.P. P e t r o v. Linear Dependence Between the Influence of CN and $\text{NO}_2$ Groups on the Dissociation of the Aromatic Carboxylic Acids.....	52
L.A. M a y. The Refractions of Silicon and Carbon Bonds and the Energies of their Ionic Fission.....	58

A.B. Tomchinn, L.S. Efros. $\sigma$ -Constants and Influence of the Substituents on the Absorption Band Maximum of Organic Compounds.....	70
M.A. Mostoclavskii. The Method of the "Proportional Response" and Some of Its Applications.....	83
V.M. Maremäe, V.A. Palm. The Investigation of the Kinetics of the Alkaline Hydrolysis of Substituted Phenyl Esters of para-Toluene Sulphonic Acid. I The Precise Estimation of the Induction Constants $\sigma^\circ$ .....	100

## II Solvent Effects

E.A. Kovrizhnykh, V.M. Basmanova, A.J. Shatenstein. The Influence of Diethyl Ether on the Rate of the Reaction between Butyllithium and Butylbromide.....	112
E.S. Rudakov, Y.A. Kivalin. The Kinetics of the Solvolysis of t-Butyl Chloride in Alcohols $C_4-C_8$ . Dependence of Energy of Activation on Medium and Temperature.....	123
I.A. Koppel, A.O. Kõrgessar, V.A. Palm. The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. IV. To the Problem of the Mechanism of the Solvolysis of tert.-BuCl at the Presence of the Electrophilic Catalysis.....	144

I.A. K o p p e l. The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. V Investigation of the Kinetics of the Solvolysis of t-BuCl in the Ethanol-Methanol Mixtures.....	155
V.A. P a l m, A.C. K ö r g e s a a r. The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent VI. The reaction between HCl and Aliphatic Alcohols in the Alcohol-Benzene and Alcohol-Nitrobenzene Mixtures.....	167
H. T i m o t h e u s, A. T a l v i k. The Study of the Ionisation of Ethyl Nitroacetate in non-aqueous Mediums.....	179
Ü.L. H a l d n a. Calculation of the Basicity Constants from Spectrophotometric Data..	190
A.I. S h a t e n s t a i n, E.S. P e t r o v, M.I. B e l o u s o v a. Reaction Equilibriums of Sodium and Lithium with Diphenyl and Naphthalene in Electronodating Solvents.....	199

### III. Reaction Mechanisms

E.Y. B e l j a e v, B.A. P o r a i - K o - s h i t s. To the Problem of the Structure and Reactions of Aromatic Diazo Compounds. XXVI. On the Mechanism of Fischer-Hepp Rearrangement.....	212
A. T a l v i k. On the Mechanism of Acid Catalysis of Carbonyl Reactions.....	224

#### IV. Short Communications

A.I. Shatenstein, I.O. Shapiro, Yu. Ranneva, A.G. Kamrad. A Comparison of the Mobility of the $\alpha$ -Hydrogen Atoms of Furane and Thiophe- ne using the Method of Deuterium Exchange.	235
A.I. Shatenstein, I.O. Shapiro, Yu.I. Ranneva, N.N. Magde- sieva, Y.K. Yuryev. A Compa- rison of the Mobility of the $\alpha$ -Hydro- gen Atoms of Selenophene and Thiophene using the Method of Deuterium Exchange....	237
Edward M. Kosower. Charge Separation in the Transition State for the Solvolysis of <u>t</u> -Butyl Chloride.....	238
I.V. Talvik. To the Problem of the Simila- rity of the Activated States for Alka- line and Acid Hydrolysis of Esters.....	242
From the Editor.....	249



## К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

### XXV. О влиянии строения алкиларилнитрозаминов на реакцию денитрозирования.

Б.А.Порай-Кошиц, Е.Ю.Беляев, Е.Шадовски.

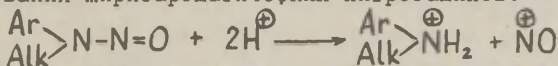
Ленинградский технологический институт им.Ленсовета,  
кафедра красителей. Ленинград Ф-13, Загородный пр.49

Поступило 5 июня 1964 г.

Интерес к реакции денитрозирования вызывается тем, что с одной стороны, эта реакция является обратной одной из важнейших в органической химии реакции диазотирования, а с другой — отщепление нитрозогруппы от нитрозоалкилариламинов представляет собой первую стадию известной перегруппировки Фишера-Хелпа<sup>1/</sup>, имеющей и теоретическое и практическое значение. Поэтому выяснение влияния строения жирно-ароматических нитрозаминов на скорость реакции денитрозирования является весьма актуальной задачей.

Заградник<sup>2/</sup>, кинетически исследуя денитрозирование алифатических N-нитрозаминов, установил, что электроноакцепторные заместители ускоряют реакцию денитрозирования. Он объяснил это возможностью поляризации N-N-связи в ряду соединений типа  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > N-N=O$ , которая способствует отщеплению нитрозогруппы.

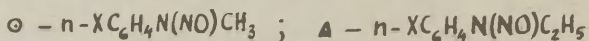
Как уже сообщалось нами ранее<sup>3/</sup>, скорость реакции денитрозирования жирноароматических нитрозаминов:



в среде серной кислоты в сильной степени зависит от характера заместителя в ароматическом ядре. Однако влияние заместителей на скорость протекания реакции для изученных нами соединений оказалось более сложным, чем для алифатических нитрозаминов, исследованных Заградником<sup>2/</sup>. Нами было установлено,

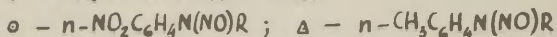


что как электронодонорные, так и электроноакцепторные заместители увеличивают скорость реакции, а зависимость логарифма константы скорости первого порядка ( $\lg k_1$ , размерность  $k_1$  мин<sup>-1</sup>) от значений  $\sigma$  Гаммета для заместителей, стоящих в п-положении ароматического ядра, подчиняется корреляционному уравнению Гаммета<sup>4/</sup>, причем для одних заместителей  $\rho$  имеет отрицательное значение, а для других — положительное. Учитывая тот факт, что тангенс угла наклона прямых, выражающих линейную зависимость между  $\lg k_1$  и  $-\text{H}_0$  для большинства соединений неодинаков (см. табл. I) можно было ожидать, что более точная корреляция получится при построении зависимости логарифма константы скорости второго порядка ( $\lg k_2$ ) от тех же значений  $\sigma$  Гаммета. Действительно, в этом легко убедиться, сравнивая корреляционную зависимость, приведенную нами в предыдущем сообщении<sup>3/</sup> с корреляцией, изображенной на рис. I. На нем показана зависимость  $\lg k_2$  от значений  $\sigma$  Гаммета п-заместителей следующих соединений:



Рассчитанные по способу наименьших квадратов значения  $\rho$  реакции равны  $-3,79$  и  $+4,07$ . Коэффициент корреляции ( $r$ ) равен  $0,956$  и  $0,984$  соответственно.

В предлагаемой работе нами исследовалось влияние строения алифатического остатка, находящегося у атома азота, на скорость реакции денитрозирования. На рис. 2 показана зависимость  $\lg k_2$  от значений  $\sigma^*$  Тафта алкильных остатков ( $R$ ) следующих соединений:



Для всех изученных соединений наблюдалась линейная зависимость между логарифмом константы скорости I-го порядка реакции денитрозирования ( $\lg k_1$ ) и функцией кислотности ( $\text{H}_0$ ). Тангенс угла наклона прямой ( $\text{tg} \alpha$ ) приведен для каждого соединения в таблице I. Значения  $\text{tg} \alpha$  и  $\text{H}_0$  приведенные в этом сообщении являются более правильными (см. <sup>3/</sup>).

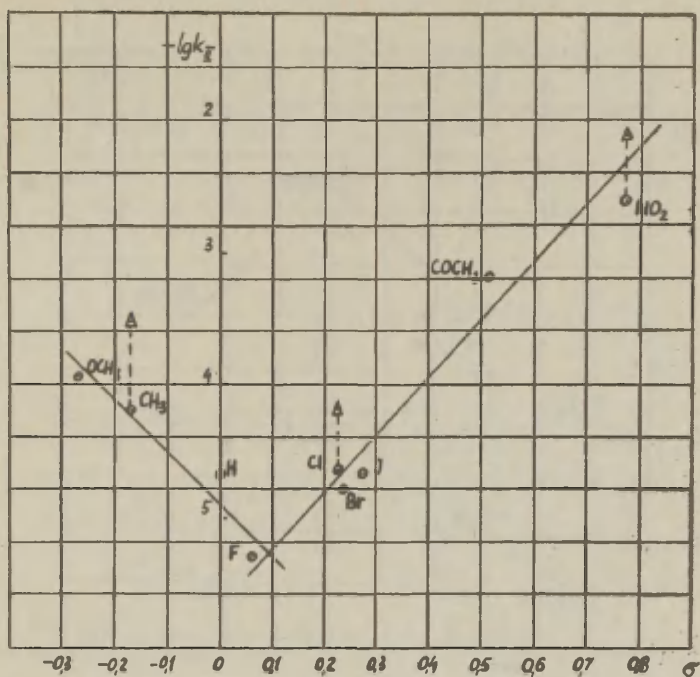


Рис.1

Зависимость  $\lg k_{II}$  реакции денитрозиования пара-замещенных фенилдиалкилнитрозаминов от постоянных  $\sigma$  Гамметта

$\bigcirc$  -  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N(NO)CH}_3$ ;  $\Delta$  -  $n\text{-XC}_6\text{H}_4\text{N(NO}_2\text{)C}_2\text{H}_5$

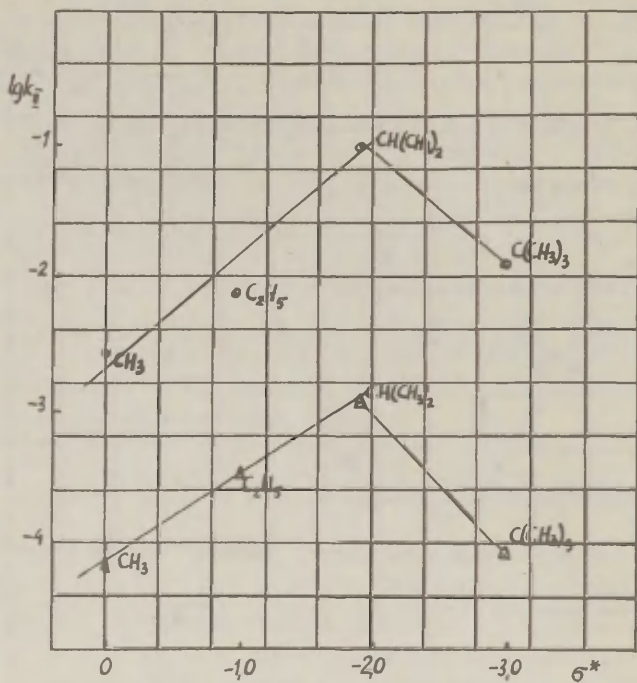


Рис. 2

Зависимость  $\lg k_{II}$  реакции денитрозирования алкиларилнитрозаминов от постоянных  $\sigma^*$  Тафта для алкилов R .

○ -  $n\text{-NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{N(NO)R}$ ;    Δ -  $n\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{N(NO)R}$

Таблица I

Величина  $\lg \alpha$ , определенная в интервале функции кислотности среды  $H_0$  для соединений типа  $p-XC_6H_4N(NO)CH_3$

$n-X$	$OCH_3$	$CH_3$	H	F	Cl
$-H_0$	1,00-2,16	1,00-2,16	1,32-2,34	1,91-3,21	1,86-3,21
$\lg \alpha$	1,55	1,56	1,50	1,34	1,20

продолжение таблицы I

$n-X$	Br	I	$COCH_3$	$NO_2$
$-H_0$	1,86-3,21	2,16-3,21	1,32-2,16	0,65-1,79
$\lg \alpha$	1,80	1,88	0,89	0,78

В некоторых случаях при переходе к более слабым кислотам эта линейная зависимость нарушалась. Несмотря на тот факт, что значения  $k_{\bar{n}}$  были определены в относительно небольшом интервале кислотности среды, (см. табл. I) полученные величины  $k_{\bar{n}}$  являются более объективными критериями реакционной способности нитрозаминов, чем константы скорости первого порядка  $k_1$ .

Из данных рис. I и рис. 2 видно, что независимо от рода заместителя, находящегося в  $p$ -положении ароматического ядра, происходит увеличение скорости реакции в том же порядке, в каком возрастают электронодонорные свойства алкильных остатков. Интересно отметить, что степень влияния последних на скорость денитрозирования является приблизительно одинаковой и независимой от рода  $p$ -заместителя аромати-

ческого ядра. Об этом говорит, во-первых, тот факт, что при переходе от  $N$ -метильных производных к  $N$ -этильным (на примере  $p$ - $NO_2$ ,  $p$ - $Cl$  и  $p$ - $CH_3$ - $N$ -нитрозо- $N$ -алкиланилинов) картина корреляции  $\lg k_r$  от значений  $\sigma$  (см. рис.1) не меняется. Во-вторых, зависимость  $\lg k_r$  от значений  $\sigma^*$  Тафта<sup>5/</sup> для  $p$ - $NO_2$ - и  $p$ -метил- $N$ -нитрозо- $N$ -алкиланилинов является одинаковой.

Уменьшение скорости реакции денитрозирования для  $N$ -третбутильных производных нитрозаминов (см.рис.2) можно объяснить наличием стерических препятствий, возникших в результате введения трет-алкильного остатка.

Полученные экспериментальные данные позволяют сделать следующие выводы относительно влияния строения жирноароматических нитрозаминов на их способность к реакции денитрозирования.

1. Из рис.1 и рис.2 видно, что условием, способствующим протеканию реакции является основность аминогруппы, т.е. облегчение возможности образования новой связи  $N-H$  с синхронно протекающим отщеплением нитрозогруппы.

2. С другой стороны, из факта увеличения скорости реакции при введении в  $p$ -положение ароматического ядра электроноакцепторных заместителей (см.рис.1) следует, что в процессе денитрозирования важным условием протекания реакции является степень поляризации связи  $N-N$ , при наличии которой облегчается разрыв последней.

Так как заместители влияют на эти два условия противоположным образом, например, электроноакцепторные заместители способствуют разрыву связи  $N-N$ , но затрудняют образование  $N-H$  связи, то для молекул, находящихся в переходном состоянии, происходит сложение этих влияний, что в свою очередь, приводит к положительному или отрицательному значению  $\rho$  для данной реакции. Кроме того, знак  $\rho$ , по-видимому, может в значительной степени зависеть от участия какого-либо нуклеофильного реагента, например, аниона соответствующей кислоты. Выяснению последнего вопроса будет посвящена дальнейшая работа.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследованные нитрозамины подчиняются закону Бера, о чем можно судить как по наличию изобастической точки в спектрах поглощения нитрозамина и соли амина в водных кислотах, так и по результатам предварительно поставленных опытов в воде. Нитрозамины были получены из соответствующих вторичных аминов обычным методом путем нитрозирования последних в среде соляной кислоты водным раствором нитрита натрия.

Спектральные и кинетические измерения производились на спектрофотометре СФ-4 при  $t = 24,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$  в термостатированных кюветодержателях. Готовились спиртовые растворы исследуемого нитрозамина, концентрация которого составляла  $0,5-2 \cdot 10^{-2}\text{M}$ . 0,25 мл этого раствора вносилось в предварительно термостатированную серную кислоту известной концентрации, помещенную в 25 мл мерную колбу, после чего реакционная масса спектрофотометрировалась в 1 см кювете. Во всех опытах серная кислота содержала 0,1 м мочевины или 0,1 м сульфаминовой кислоты, что позволяет считать процесс денитрозирования необратимым. При расчете концентрации серной кислоты учитывался эффект разбавления при добавлении 0,25 мл спиртового раствора нитрозамина.

При спектрофотометрическом исследовании денитрозирования нитрозаминов всегда констатировался продукт реакции соль амина. В случае *N*-нитрозонометиланилина наблюдалась также присутствие побочных продуктов реакции.

Для некоторых соединений имело место уменьшение констант скорости реакции во времени, что объясняется частично протекающей обратной реакцией нитрозирования. В этих случаях определялось значение константы, отвечающее начальному моменту времени протекания реакции денитрозирования. Для всех изученных соединений точность константы скорости второго порядка ( $K_2$ ) находится в пределах от 5% до 10%.



#### Цитированная литература

1. O. Fischer, E. Nepp, Ber., 19, 2291, (1886)
2. R. Zahradnik, Chemické Listy, 51, 937(1957)
3. Б.А. Порай-Кошиц, Е.М. Беляев, Е. Шадовски,  
В.И. Зайонц, ДАН, (1964), в печати.
4. L.P. Hammett, Physical Organic Chemistry, Mc-Graw-  
Hill, New York, 1940
5. В.А. Пальм, Успехи химии, XXX, вып.9, стр. I (1960)

To the Problem of the Structure and Reactions of Aromatic  
Diazo Compounds

XXV. Influence of the Structure of Alkyl-Aryl Nitrosamines  
on the Rate of Denitrosation Reaction

B.A. Porai-Koshits, E.Y. Beljaev  
Chair of Dyes, Leningrad Institute of Technology,  
Leningrad

Received June 5, 1964

S u m m a r y

The kinetics of the denitrosation of alkyl-aryl nitrosamines with general formula  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{H(NO)Alk}$  has been investigated in the presence of carbamide or sulphamic acid by spectrophotometric method. Measurements were carried out in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  medium at  $24,5 \pm 0,1^\circ\text{C}$  with SF-4 spectrophotometer.

The logarithms of the first-order rate constant ( $k_1$ ) are found to be in the linear dependence on the acidity function  $\text{H}_0$ . Slopes of these lines and  $\text{H}_0$ -range used are presented in Table 1. The logarithms of the second-order rate constants ( $k_{II}$ ) have given a satisfactory correlation with Hammett's  $\sigma_p$ -constants (Fig.1). It has been found  $\rho = -3,79$ ,  $r = 0,956$  for electronodonating substituents and  $\rho = 4,07$ ,  $r = 0,984$  for electron-withdrawing ones. Increase of electronodonating power of N-alkyl groups accelerates the reaction, independently of the nature of  $p$ -substituents in aromatic ring. Thus, plots  $\lg k_{II}$  vs.  $\sigma$  for N-methyl and for N-ethyl derivatives ( $\text{X} = p\text{-NO}_2, p\text{-Cl}, p\text{-CH}_3$ ) are similar (Fig.1). In the case of  $p\text{-NO}_2$ - and  $p\text{-CH}_3$ -N-nitroso-N-alkylanilines plots  $\lg k_{II}$  vs. Taft's  $\sigma^*$ -constants for N-alkyl substituents are the similar, too. N-t-butyl group decreases the reaction rate due to steric hindrance (Fig.2).

The results obtained allow to consider that the main ratedetermining factors are the following: 1) the



basicity of aminogroup (if  $\sigma_p$  - value is negative) and 2) the polarizability of N-N bond (if  $\sigma_p$  -value is positive).

In certain cases the decrease of  $k_1$  was observed as far as reaction proceeded, that, possibly, accounts for nitrosation reaction taking place. In all the cases precision of  $k_{II}$  is equal to 5-10%.

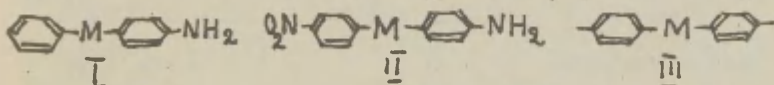
# ДВУЯДЕРНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ АМИНОВ<sup>x/</sup>

Л.М.Дитвиненко, Р.С.Чешко и Р.С.Попова

Харьковский государственный университет им.А.М.Горького

Поступило 3 сентября 1964 г

В течение ряда лет мы изучали кинетику реакций аминов вида /I/ и /II/, содержащих мостиковые группировки М, с различными хлорангидридами органических кислот. Некоторые итоги этому подведены в работах [1,2]. Передача влияния нитро-



группы из одного бензольного ядра на реакционный центр, расположенный в другом ядре молекулярной системы /III/, охарактеризовалась отношением констант скоростей для реакций незамещенного амина и его п'-нитропроизводного, т.е.

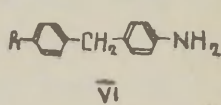
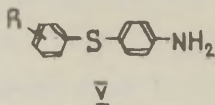
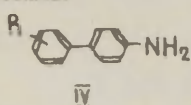
$\frac{k_I}{k_{II}}$  /фактор  $\frac{1}{f}$  /. Было установлено, что в том случае, когда в качестве М выступают мостиковые гетероатомы N, O, S и Se, влияние нитрогруппы на реакционную способность аминогруппы передается настолько сильно, что оно перекрывает даже аналогичный эффект, наблюдавшийся в системе, не содержащей мостиковой группировки, т.е. в молекулярной системе бифенила, где бензольные ядра соединены между собой непосредственно при помощи одинарной связи. Указанное явление было названо положительным мостиковым эффектом /ПМЭ/ [3]. Оно наблюдается только в молеку-

<sup>x/</sup> Доклад на Всесоюзном симпозиуме, посвященном участию α-уровней в явлении сопряжения /Отделение общей и технической химии АН СССР, май 1964 г./.

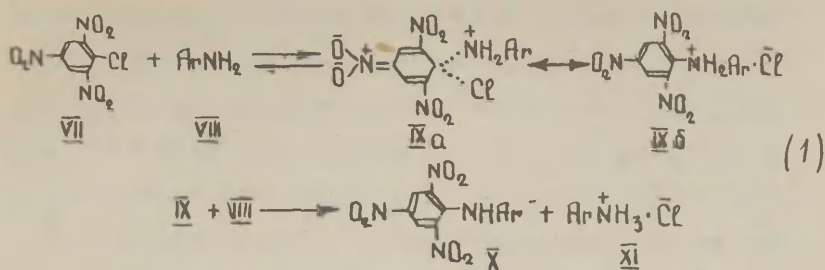
лярных системах с мостиковыми гетероатомами, имеющими неподеленные р-электроны.

До настоящего времени оставалось неясным, проявляется ли ПМЭ лишь в случае таких различных по электронохимическому характеру групп, как  $\text{NO}_2$  и  $\text{NH}_2$ , или этот эффект должен наблюдаться при воздействии на аминогруппу других заместителей, различающихся не только своей природой, но и положением относительно мостика, соединяющего бензольные ядра. Интересно было также оценить влияние указанных заместителей при помощи корреляционных уравнений.

Для выполнения поставленной задачи были синтезированы аминопроизводные вида (IV) - (VI) с различными заместителями



и изучена кинетика их взаимодействия с пикрилхлоридом в бензольном растворе. Как электрофильный реагент пикрилхлорид весьма удобен для такой цели, так как его реакции с ароматическими аминами характеризуются весьма высокими значениями констант  $\rho$  [I,4], т.е. очень чувствительны к структурным изменениям в молекуле аминопроизводного. Кроме того, поскольку в принятом двухстадийном механизме [I,4] (см. схему I) первая стадия является лимитирующей, все влияния структурных изменений, проявляющиеся в скорости взаимодействия аминов с пикрилхлоридом, можно связать с первоначальной стадией указанного процесса. Это обеспечивает в данном случае наиболее прямую связь между структур-



ными характеристиками и реакционной способностью.

Рис. I показывает, что влияние заместителей в ряду аминопроизводных бифенила, дифенилсульфида и дифенилметана (примы Б-Г) подчиняются уравнению Хамметта с использованием констант  $\sigma^0$  [5]. Значения констант  $\rho^0$  при  $25^\circ$ , для названных систем, вычисленные при помощи метода наименьших квадратов [6] соответственно равны: -2,1, -1,5 и -0,9.

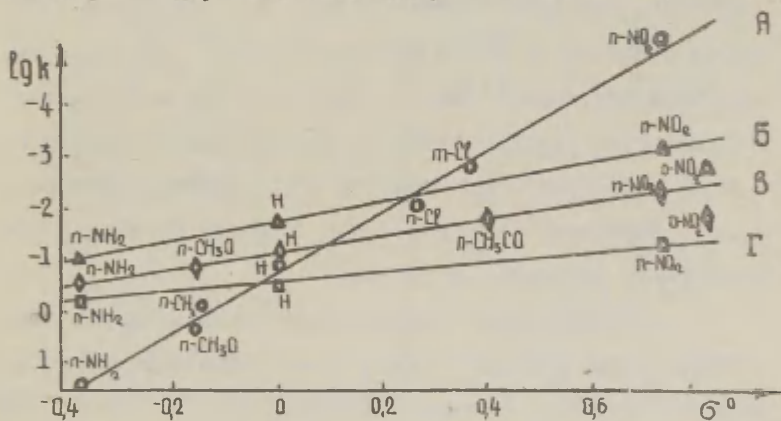


Рис. I. Зависимость между  $\lg k$  и  $\sigma^0$  для реакций аминопроизводных бензола (А) дифенилсульфида (Б), бифенила (В) и дифенилметана (Г) с пикрилхлоридом в бензоле при  $25^\circ$ .

Так как точки для групп  $p\text{-NO}_2$  и  $p\text{-CH}_3\text{CO}$  нормально ложатся на хамметовский график в случае реакций аминов ряда бифенила и дифенилсульфида, то на основании

этого можно сделать вывод, что в указанных аминах, в отличие от аналогичных пара-замещенных производных анилина ( ср. [1,4] ) отсутствует прямое полярное сопряжение между аминогруппой и заместителем с -С-эффектом. Точки  $\rho^0$  для группы о-  $\text{NO}_2$  при реакциях аналогичных орто-производных 4-аминобифенила и 4-аминодифенилсульфида, как видно из рис.1, на прямолинейный график не укладываются и поэтому для расчета  $\rho^0$  во внимание не принимались.

Если сравнить значение константы  $\rho^0$  для реакций аминопроизводных бифенила ( $\rho^0 = -1,5$ ) с аналогичной величиной, вычисленной по данным реакций анилина с простыми заместителями в бензольном ядре ( $\rho^0 = -5,7$ )<sup>x/</sup>, то получается, что для системы из двух бензольных ядер указанная константа в 3,8 раза меньше, чем в случае одноядерной молекулярной системы. Причины столь существенно уменьшения проводимости при переходе от одноядерной к двуядерной системе рассмотрены в предыдущих работах [1,2] . Подобного рода результаты получены в ряде других аналогичных исследований [8 -13] .

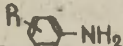
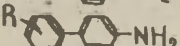
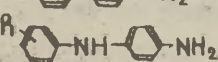
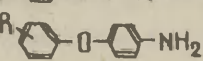
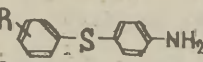
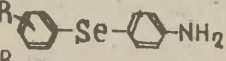
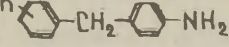
Из приведенных выше значений  $\rho^0$  для двуядерных соединений следует, что молекулярная система дифенилсульфида в сравнении с системой бифенила является лучшим передатчиком электронных влияний самых разнообразных заместителей. Следовательно, ПМЭ обнаруживается не только при

<sup>x/</sup> Эту реакционную серию характеризует прямая А на рис.1. Экспериментальные данные здесь заимствованы из работы[4].

Воздействию такого заместителя, как  $\text{p-NO}_2$ , на реакционный центр через двуюдерную молекулярную систему, а и в случае других заместителей, в том числе и второй аминогруппы. Особо резко проявляется ПМЭ при сравнении реакций аминопроизводных дифенилсульфида и дифенилметана: константа  $\rho^0$  для последнего ряда соединений в 2,3 раза меньше, по абсолютной величине, чем в первом ряду.

Таблица I



Значения факторов  $f$  [2] и  $\rho^0$  для различных молекулярных систем по данным реакций аминов с пикрилхлоридом.

А М И Н	$f_{25^\circ}$	$\rho_{25^\circ}^0$
	17000	- 5,7
	13,6	- 1,5
	43,3	- 2,4
	15,8	- 1,6
	30,7	-2,1
	24,7	-1,8
	5,9	- 0,9

Из приведенных в табл. I значений  $f$  и  $\rho^0$  для различных молекулярных систем  $\chi$ / следует, что ПМЭ всегда обнаруживается в случае систем, содержащих между бензольными

$\chi$ / Для систем с гетеромостиками NH, O и Se, кроме величин  $f$ , для сравнения приведены также значения  $\rho^0$ , вычисленные по данным работы [2], лишь по двум точкам (для заместителей H и  $\text{NO}_2$ ).



ядрами гетероатома с неподеленными р-электронами. По-  
 этому есть основание полагать, что природа этого эффекта  
 в значительной мере обусловлена способностью гетероатома  
 вступать в  $\pi$ -сопряжение с ароматической системой бен-  
 зольного ядра. С другой стороны, в связи с тем, что кон-  
 станты  $\sigma^0$  для заместителей R количественно характери-  
 зуют индукционное влияние группы , а в случае  
 соединений IV и V, как уже отмечалось, наблюдается хоро-  
 шая корреляционная зависимость между  $\lg k$  и  $\sigma^0$ , то  
 есть основание думать, что ПМЭ обусловлен комбинированной  
 передачей электронного влияния заместителя в направлении к  
 реакционному центру. А именно: группа  воздей-  
 ствует на мостиковый гетероатом преимущественно по индук-  
 ционному механизму, что в свою очередь вызывает изменение  
 способности этого гетероатома к сопряжению с ароматичес-  
 ким ядром, связанным с реакционным центром. Чем больше  
 изменяется сопряжение гетероатома под влиянием ароматиче-  
 ского ядра с заместителем R, тем больше ПМЭ. Такая  
 уточненная трактовка ПМЭ (ср. [2,3]) позволяет объяс-  
 нить, почему между химическими методами исследования про-  
 водимости молекулярных систем с мостиковыми гетероатомами  
 и данными, полученными при помощи изучения спектров пог-  
 лощения, наблюдается расхождение (см. [1,3,14,15] и  
 цитир.там лит.). Дело в том, что химические (в частности,  
 кинетические) методы исследования указанных систем поз-  
 воляют оценивать комбинированную природу передачи элект-  
 ронного влияния заместителей (сочетание индукционного и  
 эффекта сопряжения), тогда как при помощи спектров погло-

щения можно охарактеризовать в первую очередь передачу электронного взаимодействия из одного ароматического ядра в другое через гетеромостик лишь по механизму сопряжения. Работы В.А.Измайльского с сотр. по изучению оптических свойств двуядерных соединений с мостиковым гетероатомом проливают дополнительный свет на комбинированный механизм ПМЭ [16,17].

Имеется большая вероятность того, что в двуядерных молекулярных системах, включающих мостиковые атомы серы и селена, помимо неподеленных р-электронов, в сопряжении с  $\pi$ -электронной системой ароматических ядер могут также участвовать вакантные d-орбиты. Действительно, в ряду систем с мостиками O, S и Se кислород не имеет d-орбит, и такая система обнаруживает наименьшую проводимость в указанном ряду (см.табл.1). При переходе же к системам с серой и селеном ПМЭ заметно возрастает, что можно связать с наличием у атомов S и Se вакантных d-орбит, за счет которых возникает дополнительная возможность к сопряжению гетероатома с  $\pi$ -электронами ароматического ядра. На участие d-орбит в сопряжении указывает и то обстоятельство, что в ряду пара-заместителей  $C_6H_5O-$ ,  $C_6H_5S-$  и  $C_6H_5Se-$  электроноакцепторные свойства при переходе от первого к двум другим членам ряда скачкообразно возрастают: значения констант  $\sigma$  соответственно равны: -0,0984, +0,184 и +0,130 [1,2]. Такая закономерность наблюдается и в других аналогичных случаях [3].

Роль мостиковых гетероатомов, обуславливающих

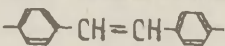
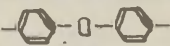
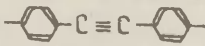
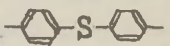
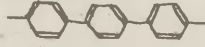
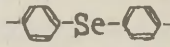
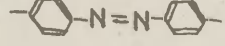
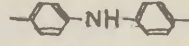


сравнении проводимости молекулярных систем с мостиковыми гетероатомами и системы дифенилметана (табл. I). В последней мостиковый атом углерода не содержит неподеленных р-электронов и не обладает вакантными  $d$ -орбитами, в результате чего интенсивность передачи влияния заместителей по направлению к реакционному центру здесь невелика, так как она определяется лишь одним индукционным механизмом.

Особый интерес представляет тот факт, что молекулярные системы с мостиками, содержащими кратные связи (транс-стильбен, толан, транс-азобензол, п-терфинил), являются значительно худшими проводниками электронных влияний, чем системы с однозвенными гетеромостиками (см. табл. 2). По-видимому, сопряжение мостиковых групп, содержа-

Таблица 2

Сравнение значений фактора  $f$  [2] для молекулярных систем, содержащих мостики с кратными связями и мостики в виде одиночных гетероатомов

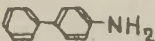
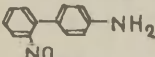
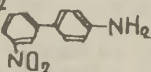
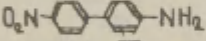
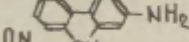
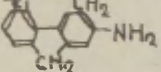
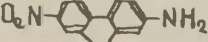
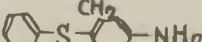
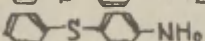
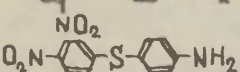
Система	$f$ 25°	Система	$f$ 25°
	5,1		15,8
	4,7		30,7
	2,3		24,7
	7,5		43,3

щих  $\pi$ -связи, с ароматическим ядром изменяется под воздействием индуктивных влияний в более узком диапазоне,

чем аналогичных гетероатомов. Это еще раз подтверждает специфическую природу ПМЭ, обусловленную тем, что на свойства систем с мостиковыми гетероатомами существенное влияние оказывает как  $p, \pi$ -сопряжение, так и  $d, \pi$ -сопряжение (в сочетании с индуктивным механизмом).

Таблица 3

Значения  $k_{25^0}$  и  $f$  для реакций аминитропроизводных бифенила, флуорена и дифенилсульфида с пикрилхлоридом.

А м и н	$k_{25^0}$	$f_{25^0}$
	0,0741	-
	0,0197	3,8
	0,00855	8,6
	0,00536	13,6
	0,166	-
	0,00619	26,8
	0,00756	21,9
	0,0208	-
	0,00143	14,5
	0,000678	30,6

В табл.3 сравнены данные по реакционной способности некоторых двоядерных аминпроизводных с различным положением нитрогруппы, откуда видно, что влияние этой группы

в пара-положении 4-аминобифенила обнаруживается несколько значительнее, чем в мета (ср. соответствующие значения  $\rho$ ); последнее соответствует величинам  $\sigma^0$  [5]. Значение же  $\rho$  для амина с группой  $\text{o-NO}_2$  существенно меньше, чем в двух предыдущих случаях, и, как уже отмечалось, точка для  $\lg k$  здесь не укладывается на хамметтовский график. Это можно объяснить пространственным взаимодействием указанной группы с атомом водорода в орто-положении другого бензольного ядра, что ведет к увеличению угла между плоскостями таких ядер в молекулярной системе бифенила и, следовательно, к ослаблению сопряжения между ними. В данном случае мы имеем дело с явлением, подобным тому, которое наблюдается при введении 2,2'-заместителей в молекулу 4-амино-4'-нитробифенила, которые аналогичным образом изменяют конформацию молекулярной системы бифенила, что ведет к уменьшению взаимодействия 4'-заместителя с реакционным центром [2]. Надо полагать, что влияние группы  $\text{o-NO}_2$  в данном случае обусловлено лишь одним индукционным эффектом (ср. [1,2]).

Сказанное выше подтверждается тем фактом, что в молекулярной системе флуорена, где бензольные ядра жестко скреплены в приблизительно планарном положении и группа  $\text{o-NO}_2$  поэтому не может вызвать конформационных изменений, ее влияние на реакционную способность аминогруппы в другом бензольном ядре проявляется заметно сильнее, чем более удаленной группы  $\text{p-NO}_2$  (табл.3). По всей вероятности, в случае ближе расположенной к реакционному центру группы  $\text{o-NO}_2$  в системе флуорена и индукционный, и эффект  $\pi, \pi$ -сопряжения проявляются интенсивнее.

Интересно, что при сравнении реакционной способности аналогичных нитропроизводных 4-аминодифенилсульфида (табл.3 ) обнаруживается та же последовательность, как и в случае рассмотренных выше аминонитропроизводных бифенила. Поэтому более слабое влияние на реакционный центр группы  $\text{o-NO}_2$  по сравнению с  $\text{p-NO}_2$  здесь также следует связать со стереохимическими причинами.

Авторы выражают свою признательность В.А. Пальму за участие в обсуждении настоящей работы.

#### ЛИТЕРАТУРА

- 1 Л.М.Литвиненко, Докторская диссертация, Харьков-Киев, 1961.
- 2 Л.М.Литвиненко, Изв.АН СССР, ОХН, №10, 1738 (1962).
- 3 Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, ЖОХ, 30, 3682 (1960).
- 4 Л.М.Литвиненко, И.Г.Сыроватка, Т.С.Скорописова, С.В.Островская, Укр.хим.ж., 25, 189 (1959).
- 5 В.А.Пальм, Усп.хим., 30, 1069 (1961).
- 6 Ю.В.Линник; метод наименьших квадратов и основы теории обработки наблюдений, Гос.изд.физ.-мат.лит., М., 167 (1962).
- 7 Л.М.Ватунер, М.Е.Позин, Математические методы в химической технике, М.-Л., Госхимиздат, 354 (1953).
8. E.Berliner, E.Blommere, J.Am.Chem.Soc., 73, 2479 (1951).
- 9 E.Berliner, L.Liu, J.Am.Chem.Soc., 75, 2417 (1953).
- 10 E.Berliner, B.Newman, T.Riaboff, J.Am.Chem.Soc., 77, 478 (1955).

- II R. Benkeser, W. Shroeder, O. Thomas, J. Am. Chem. Soc.,  
80, 2283 (1958).
- I2 З.Н.Парнес, В.И.Эданович, Д.Н.Курсанов, ДАН, 132,  
1322 (1960).
- I3 В.Д.Безуглый, В.Н.Дмитриева, И.А.Шкодина, Л.А.Мель-  
ник, ЖОХ, 34, 376 (1964).
- I4 Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, А.Д.Гофман, ЖОХ, 27,  
758 (1957).
- I5 Л.М.Литвиненко, Р.С.Чешко, С.В.Цукерман, ДАН, 118,  
946 (1958).
- I6 В.А.Измаильский, А.М.Симонов, ЖОХ, 7, 508 (1937);  
16, 1659, 1667 (1948).
- I7 В.А.Измаильский, К.А.Нуриджаниян, ДАН, 129, 1055  
(1959).

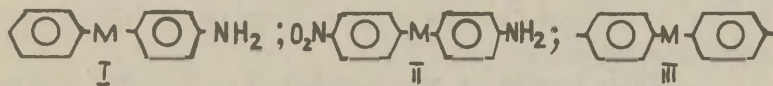
# The Influence of the Structure on the Reactivity of Bicyclic Aromatic Amines\*

L.M. Idtvinenko, R.S. Tscheschko, R.S. Popova  
Chemistry Department, Kharkov State University,  
Kharkov

Received September 3, 1964

## S u m m a r y

The kinetics of the interaction between amines from the sets I and II and picrylic chloride in the benzene solution was studied previously.



If the bridge M is -O-, -S-, -Se-, or -NH-, the influence of the nitrogroup on the reactivity of the amine is considerably greater, when compared with the biphenyle system where the benzoic cycles are directly bonded.

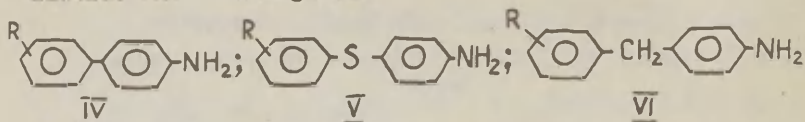
Such a phenomena of the enhanced transmission of the electronic effects was called the positive bridge effect (PBE). The value of  $k_1/k_2 = f$  was suggested as the quantitative measure of PBE ( $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants for amines II and I respectively). PBE is presented only if the bridge M is an atom possessing the unshared pair of electrons.

It was not clear whether the PBE is specific for the interaction between  $\text{NO}_2$  and  $\text{NH}_2$  only, or it is presented in the case of the interaction with other substituents instead of  $\text{NO}_2$ , and in other positions respective to the bridge M. To put in other words whether the Hammetts  $\rho$  will be a subject of PBE, too.

\* The lecture on the d-orbital symposium, May 1964, Moscow.



The kinetics of the reaction of amines, from the sets IV, V and VI by various substituents R with picryl chloride was investigated.



In all these cases the plots of  $\lg k$  values vs. the Hammett-Tafts  $\sigma^\circ$  values are linear (see Fig.1) with the slopes for biphenyl system  $\rho = -1.5$ , for biphenyl sulphide system  $\rho = -2.1$  and for diphenyl methane system  $\rho = -0.9$ . Consequently PBE is presented independently of the nature and the position of substituents ( $R = \text{NH}_2$ -,  $\text{CH}_3\text{O}$ - and  $\text{CH}_3\text{CO}$ -). Especially striking is the comparison of the  $\rho$  values for amino-diphenyl-sulphide (-2.1) and amino-diphenylmethane (-0.9).

It is proved by experimental data that PBE could be detected for the bridge atoms bearing an unshared electron pair only. Therefore it is quite safe to assume that this effect is connected with the  $\pi$ - $p$  resonance between the bridge atoms unshared p-electron pair and the  $\pi$ -electron system of the benzene cycle connected with the  $\text{NO}_2$  group. From the other side the above-mentioned linear dependence on the  $\sigma^\circ$  could be considered a proof of the influence of the substituted phenyl being inductive only. So the mechanism of the PBE could be considered as a combined one, the resonance parameter of the group  $\text{Ar-M-}$  being linearly dependent on the induction constant  $\sigma^\circ$  for  $\text{Ar-}$ .

The point for  $\text{o-NO}_2$  in biphenylamine is deviated from the plot of  $\lg k$  vs.  $\sigma^\circ$  the  $\lg k$  being more negative. In the rigid fluorene system the value of  $f$  for ortho  $\text{-NO}_2$  is higher compared with the  $f$  for para  $\text{-NO}_2$ . This fact proves the coplanarity of both cycles to be important. The analogous situation seems to be the

case when the diphenyl sulphide system is considered.  
For 2- and 4-nitro-4-aminodiphenyl sulphide the  $f$  values are 14,5 and 30.6 respectively.



# О КОНСТАНТАХ ИОНИЗАЦИИ $\alpha$ -АМИНОКИСЛОТ И ИХ N-АЦИЛЬНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Ю.И.Хургин, М.Г.Дмитриева, Е.В.Триполитова

Институт органической химии им.Н.Д.Зелинского  
АН СССР. Москва

Поступило 10 августа

1964 г.

Химические свойства  $\alpha$ -аминокислот в водных растворах определяются их дипольной структурой  $\text{NH}_3^+-\text{CH(R)COO}^-$  /1/ и природой их боковой группы R. Однако, в отличие от соответствующих карбоновых кислот /2/ и аминов /3/ константы ионизации, как карбоксильных групп, так и аминных групп  $\alpha$ -аминокислот с неионогенными боковыми группами имеют практически одинаковую величину /1/. Эта особенность  $\alpha$ -аминокислот, пока не получившая своего объяснения связана, вероятно, с сильным взаимодействием двух заряженных групп в дипольной структуре. Устранение заряда, например, путем ацилирования аминной группы, должно привести в таком случае к появлению влияния боковой группы на константы ионизации N-ациламинокислот и на реакционную способность их производных. В литературе, однако, не имеется количественных данных, которые позволили бы оценить индукционный эффект боковой группы R в реакциях производных аминокислот, хотя исследование этих реакций представляет большой теоретический и практический интерес.

Приступая к систематическому исследованию относительной реакционной способности  $\alpha$ -аминокислот и их производных, нам в первую очередь необходимо было иметь данные о величинах констант ионизации N-ацильных производных  $\alpha$ -аминокислот. В настоящей работе для оценки влияния боковой группы R на протолитические равновесия N-ациламинокислот были измерены константы ионизации одиннадцати карбообензоксикаминокислот



## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Определение констант ионизации карбобензоксиамино-кислот проводилась методом потенциометрического титрования. Для титрования брали 8 мл 0,001 м раствора всех карбобензоксиаминокислот. Ионная сила этих растворов ( $\mu=0,8$ ) поддерживалась введением соответствующего количества KCl. Из-за плохой растворимости карбобензоксиаминокислот в воде растворы содержали 20% (объемных) диоксана. Карбобензоксиамино-кислоты титровались раствором 0,02 м КОН с ионной силой  $\mu=0,8$ , содержащим 20% диоксана. Кривые титрования были получены на автотитраторе ТТТ-1с с каломельным электродом К-40I и стеклянным электродом Г-202с. Титрование проводилось в термостатированной ячейке титратора при температуре  $25^{\circ}\pm 0,1$ . Скорость протяжки ленты самописца соответствовала 0,2 рН/см, что обеспечивало точность определения  $\text{pK}_a$  по точке полунейтрализации 0,02 ед рН. Численная обработка кривых титрования давала те же значения  $\text{pK}_a$ . Отрицательные логарифмы констант диссоциации карбобензоксиаминокислот приведены в таблице I.

## Обсуждение результатов

Приведенные в таблице I величины  $\text{pK}_a$  карбобензоксиамино-кислот изменяются в интервале от  $\text{pK}_a=3,9$  для о-ацетилсерина до  $\text{pK}_a=4,5$  для валина. На рис.1а показана зависимость измеренных  $\text{pK}_a$  карбобензоксиаминокислот от  $\sigma_R^*$  ( $\sigma_R^*$  -полярная константа боковой группы R). Из этих данных видно, что уравнение Тафта ( $\log^{X/K}_k = \sigma^* \rho^*$ ) выполняется с большой точностью реакции ионизации карбобензоксипроизводных валина, изолейцина, лейцина, аланина, фенилаланина, глицина,  $\beta$ -метилового эфира аспарагиновой кислоты. Величины полярных констант  $\sigma_R^*$  боковых групп этих аминокислот взяты из литературы /2,4/. Приведенное в таблице I значение полярной константы боковой группы метилового эфира аспарагиновой кислоты

$$\sigma^*_{-\text{CH}_2\text{COOCH}_3} = (1/2,8) \sigma^*_{-\text{COOCH}_3} = 0,79 /4/. \text{ Полярная кон-}$$

Таблица I. Константы ионизации аминокислот  $\text{H}_3\text{N}^+\text{CHRCOO}^-$  и из карбобензокситроизводных  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{OCONHCHRCOOH}$

Аминокислота	R	$\sigma^*$	$\text{pK}_a$ карбобензоксиаминокислоты	$\text{pK}_a$ аминокислоты (карбоксильной группы)/2/
Глицин	H-	0,490	4,15	2,34
Аланин	$\text{CH}_3-$	0,000	4,34	2,34
Валин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$	-0,190	4,48	2,32
Лейцин	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-$	-0,225	4,42	2,36
Изолейцин	$(\text{C}_2\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{CH}-$	-0,125	4,45	2,36
Фенилаланин	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-$	+0,215	4,25	1,83
Тирозин	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2-$	-	1,30	2,20
Метионин	$\text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_2\text{CH}_2-$	0,150	4,28	2,28
Пролин	-	-	4,28	1,99
$\beta$ -метиловый эфир аспаргиновой кислоты	$\text{CH}_3\text{OOCCH}_2-$	0,795	4,05	-
O-ацетилсерин	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2-$	-	3,88	-

станта группы  $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_3$  (боковая группа метионина) рассчитана из величины  $\sigma_{\text{R}} = 0,2$  для группы  $-\text{SCH}_3$  /5/ ( $\sigma_{\text{R}}^* = (1/2,8^2) \cdot 6,23$   $\sigma_{\text{I}} = 0,150$ ).

Константа чувствительности к индукционному эффекту заместителя R равна  $\rho^* = 1,05$ . Для расчета этой константы величина тангенса угла наклона на графике зависимости  $\text{pK}_a$  от  $\sigma_{\text{R}}^*$ , рассчитанная методом наименьших квадратов, была умножена на 2,8. Этот множитель учитывает ослабление индукционного эффекта группы R при передаче его через  $\alpha$ -атом углерода. Небольшие отклонения от корреляционной прямой на-

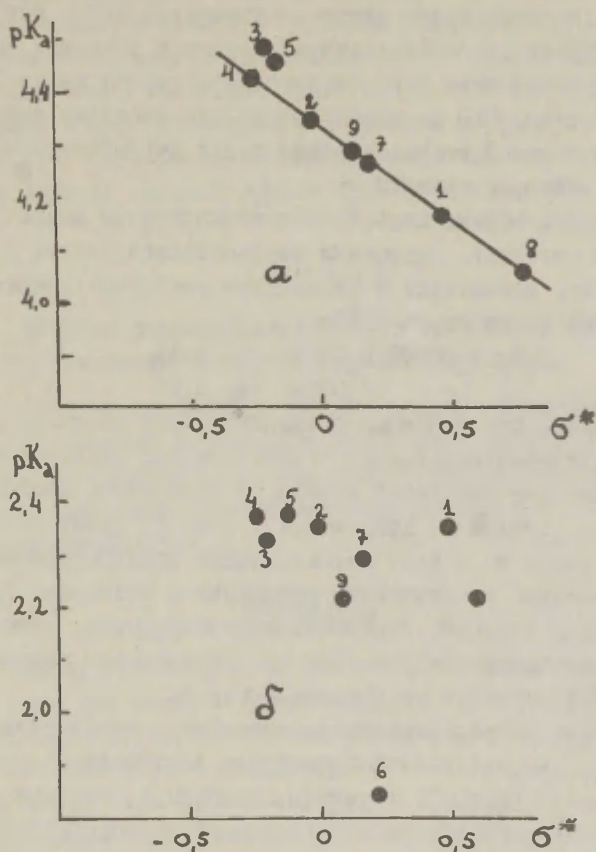


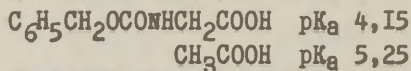
Рис. I. Влияние боковой группы R на константы ионизации карбобензоксикаминокислот (а) и карбоксильных групп  $\alpha$ -аминокислот (б)

1 - глицин, 2 - аланин, 3 - валлин,  
4 - лейцин, 5 - изолейцин, 6 - фенилаланин,  
7 - метионин, 8 -  $\beta$ -метиловый эфир аспаргиновой кислоты, 9 - тирозин.

блюдаются только для производных валина и изолейцина. Следует отметить, что полученная нами величина  $\rho^*$  меньше, чем для протолитического равновесия карбоновых кислот  $\rho^* = 1,7 / 2 /$ .

Наличие корреляции является признаком того, что индукционный эффект карбобензоксиаминогруппы в реакциях протолитического равновесия карбобензоксиаминокислот имеет одинаковую величину. Это же одновременно указывает на отсутствие (или постоянство) взаимодействия между карбобензоксиаминогруппой и боковой группой R.

Полярный эффект карбобензоксиаминогруппы можно оценить, сравнивая константы ионизации карбобензоксиглицина и уксусной кислоты, измеренные в одинаковых условиях (ионная сила  $\mu 0,8$ , 20% диоксана,  $t 25^0$ ):



Отсюда видно, что карбобензоксиаминогруппа является весьма сильным электроотрицательным заместителем; введение этой группы изменяет константу ионизации карбоновой кислоты более чем на порядок ( $\Delta \text{pK}_a = 1,1$ ). В то же самое время введение групп R, в ряду исследованных карбобензоксиаминокислот, изменяет их константу ионизации в интервале  $\Delta \text{pK}_a = 0,6$ . Таким образом, карбобензоксиаминогруппа является значительно более сильным электроотрицательным заместителем, по сравнению с любой из боковых групп R.

Отклонение  $\text{pK}_a$  карбобензоксивалина и карбобензоксизолейцина от корреляционной прямой для ионизации карбобензоксиаминокислот (рис. I), вероятно, связаны с сильными пространственными эффектами изопропильной и втор-бутильной группы соответственно. Однако в реакции протолитического равновесия пространственные эффекты сравнительно невелики. Эти отклонения не превышают 0,1 ед.  $\text{pK}_a$ .

Таким образом, ацилирование  $\alpha$ -аминокислот приводит к появлению влияния боковой группы R на величину константы ионизации карбоксильной группы. Отсутствие влияния боковой группы (рис. Iб), так же как и другие необычные свойства



$\alpha$ -аминокислот, связаны, вероятно, с сильным электростатическим взаимодействием двух заряженных групп в дипольной структуре (эффект поля). Одновременно, наличие сильного электроотрицательного заместителя может привести к выравниванию величин  $\rho^*$  прямой и обратной реакций (протонизация карбоксилатного иона и депротонизация карбоксильной группы). Кроме того, необходимо учесть, что под влиянием  $\text{NH}_3^+$ -группы может измениться электронная структура молекулы, в результате чего может измениться механизм передачи индуктивного эффекта боковой группы в на карбонильный атом углерода.

### В ы в о д ы

1. Методом потенциометрического титрования измерены константы ионизации  $\text{N}$ -карбобензоксиаминокислот.

2. Найдена корреляция между полярным эффектом боковой группы  $\text{R}$  и величиной константы ионизации карбобензоксиаминокислот. Обсуждаются причины отсутствия влияния боковой группы на константы ионизации карбоксильных и аминных групп свободных аминокислот.

### Л и т е р а т у р а

- /1/ E.J.Cohn, J.T.Edaall, *Proteins, aminoacids and peptides as ions and dipolar ions*. Reinhold Publ.Co. N.Y.1943.
- /2/ Р.У.Тафт, *Пространственные эффекты в органической химии*, ИЛ, Москва 1962, стр.562.
- /3/ H.K.Hall, *J.Am.Chem.Soc.*, 79, 5441 (1957).
- /4/ В.А.Пальм, *Успехи химии*, 30, 1069 (1961).
- /5/ M.Charton, *J.Org.Chem.*, 29, 1222 (1964).



# On the Ionization Constants of $\alpha$ -Amino Acids and their N-Acylated Derivatives

Y.I.Khurgin, M.C.Dmitrieva, E.V.Tripolitova  
N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry of the  
Academy of Sciences of USSR, Moscow

Received August 10, 1964

## S u m m a r y

Many properties of  $\alpha$ -amino acids in aqueous media are determined by their dipolar structure  $^+\text{NH}_3\text{CH(R)COO}^-$ . The ionization constants of either carboxylic or amino groups do not depend on the nature of the side chain group R [1]. Probably, this feature of  $\alpha$ -amino acids is connected with the interaction between two charged groups in dipolar structure. One should expect the appearance of correlation of the inductive effect of group R and ionization constant, when one of the charged groups in dipolar structure is converted to an encharged form, e.g. by means of acylation of the amino group.

This paper deals with the ionization constants of N-benzyloxycarbonylamino acids. The ionization constants were measured by the potentiometric method (25°; ionic strength 0,8; 20% dioxane, v/v.). We have determined  $\text{pK}_a$ 's of benzyloxycarbonyl derivatives of the following amino acids: glycine, alanine, valine, leucine, isoleucine, phenylalanine, tyrosine, methionine, aspartic acid  $\beta$ -methyl ester, O-acetylserine and proline (Table 1). It is evident from the experimental data (see Fig.1) that there is a good fulfillment of the Taft equation for ionization of benzyloxycarbonylamino acids with  $\rho^* = 1.05$ ; (The slope of the plot of  $-\text{pK}_a$  vs.  $\sigma^*$  was multiplied by factor 2,80 in order to count the fall off factor of the  $\alpha$ -carbon). This correlation indicates that the benzy-

loxy-carbonylamino group and the side chain R do not interact. A comparison of  $pK_a$ 's of benzyloxycarbonylglycine ( $pK_a=4,15$ ) and of acetic acid ( $pK_a=5,25$ ) permits to estimate the inductive effect of the benzyloxycarbonylamino group ( $\Delta pK_a=1,1$ ). There are the following ways for the explanation of the absence of correlation between

$\sigma^*$ 's for side chains and  $pK_a$ 's of free amino acids:

1. Direct electrostatic interaction of charged groups, and its influence on the solvation of dipolar ion; 2. The tendency to equation of  $\rho^*$ 's for direct and reverse reaction (protonation of carboxylate group and deprotonation of carboxylic one) in presence of strong electronegative group; 3. The influence of the inductive effect of very strong electronegative  $^+NH_3$  group ( $\sigma^*ca.7$ ) on the transmittance of inductive effect of chain R.

Although valine and isoleucine are sterically hindered, the deviations of their  $pK_a$ 's from correlation line are not high (0,1 pK units).

# СОПОСТАВЛЕНИЕ ВЛИЯНИЯ $\text{CH}_3\text{SO}_2$ - и $\text{NO}_2$ -ГРУПП НА КОНСТАНТЫ ДИССОЦИАЦИИ СОПРЯЖЕННЫХ КИСЛОТ АРО- МАТИЧЕСКИХ АМИНОВ.

В.А.Коптьог, В.П.Петров и Т.Н.Герасимова

новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 3 августа 1964г.

Спектрофотометрическим методом в воде при  $25^\circ$  измере-  
 ны константы диссоциации сопряженных кислот двенадцати  
 изомерных метил(аминонафтил)сульфонов. Найденные значения  
 $\text{pK}_a$  метил(аминонафтил)сульфонов и величины  $\text{pK}_a$  аналогичной  
 серии изомерных нитронафтиламинов, полученные Брайсоном <sup>I</sup>,  
 представлены в таблице. Там же приведены величины  $(\Delta \text{pK}_a)_{ij}$ ,  
 характеризующие влияние заместителя ( $\text{CH}_3\text{SO}_2$  или  $\text{NO}_2$ ) на  
 константы диссоциации сопряженных кислот замещенных наф-  
 тиламинов. В общем случае:

$$(\Delta \text{pK}_a)_{ij}^R = (\text{pK}_a)_j - (\text{pK}_a)_{ij}^R$$

где  $(\text{K}_a)_{ij}^R$  - термодинамическая константа диссоциации  
 сопряженной кислоты замещенного аромати-  
 ческого амина, содержащего заместитель R  
 в положении i и аминогруппу в положении

$(\text{K}_a)_j$  - то же для незамещенного ароматического  
 амина.

При вычислении  $(\Delta \text{pK}_a)_{ij}$  для соединений бензольного  
 ряда были использованы следующие значения  $\text{pK}_a$  (в воде при  
 $25^\circ$ ) <sup>2,3</sup>: анилин 4.58, о-нитроанилин -0.29, м-нитроани-  
 лин 2.50, п-нитроанилин 0.99, м-метилсульфониланилин 2.68  
 и п-метилсульфониланилин 1.48. Для о-метилсульфонилани-  
 лина измеренное нами значение  $\text{pK}_a$  равно 0.06.

При сопоставлении влияния  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ - и  $\text{NO}_2$ -групп на константы диссоциации сопряженных кислот ароматических аминов обнаружено, что между величинами  $(\Delta \text{pK}_a)_{ij}^{\text{SO}_2\text{CH}_3}$  и  $(\Delta \text{pK}_a)_{ij}^{\text{NO}_2}$  имеется линейная зависимость. Как видно из приведенного рисунка, точки для метилсульфонил- и нитро-нафтиламинов группируются вдоль прямой линии, проходящей через начало координат.

На эту же прямую ложатся точки, соответствующие м- и п-замещенным анилинам. Более того, найденная линейная зависимость распространяется также на 1-замещенные 2-нафтиламины и о-замещенные анилины, для которых обычные корреляционные соотношения не выполняются из-за пространственного взаимодействия заместителя с реакционным центром. Для

Значения  $\text{pK}_a$  замещенных нафтиламинов ( $25^\circ$ , в воде).

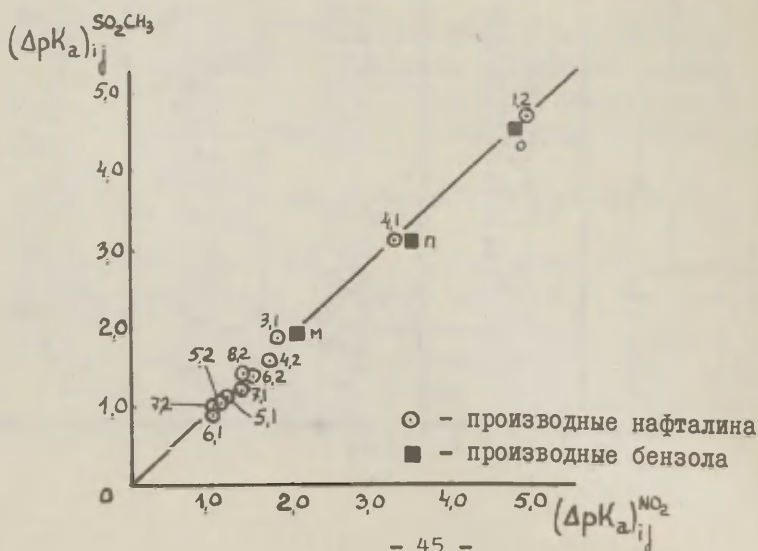
Положение заместителей		$i - \text{CH}_3\text{SO}_2 - j - \text{NH}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_6$		$i - \text{NO}_2 - j - \text{NH}_2 - \text{C}_{10}\text{H}_6$	
i	j	$(\text{pK}_a)_{ij}^{\text{SO}_2\text{CH}_3}$	$(\Delta \text{pK}_a)_{ij}^{\text{SO}_2\text{CH}_3}$	$(\text{pK}_a)_{ij}^{\text{NO}_2}$	$(\Delta \text{pK}_a)_{ij}^{\text{NO}_2}$
-	I	3,98	-	3,92	-
3	I	2,04	1,85	2,07	1,85
4	I	0,80	3,09	0,54	3,38
5	I	2,77	1,12	2,73	1,19
6	I	2,97	0,92	2,89	1,03
7	I	2,71	1,18	2,55	1,37
8	I	2,06	1,83	2,79	1,13
-	2	4,16	-	4,16	-
I	2	- 0,55	4,71	- 0,85	5,01
4	2	2,61	1,55	2,43	1,73
5	2	3,07	1,09	3,01	1,15
6	2	2,77	1,39	2,62	1,54
7	2	3,12	1,04	3,10	1,06
8	2	2,70	1,46	2,73	1,43

исследованной нами группы соединений только данные для 8-замещенных I-нафтиламинов сильно отклоняются от рассматриваемой зависимости.

Интересно рассмотреть обнаруженную нами пропорциональность между влиянием  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ - и  $\text{NO}_2$ -групп на константы диссоциации сопряженных кислот ароматических аминов с точки зрения корреляционного уравнения Хаммета, в соответствии с которым

$$(\Delta pK_a)_{ij}^R = \lg \frac{(K_a)_{ij}^R}{(K_a)_j} = \sigma_{ij}^R \rho_j$$

Константы чувствительности  $\rho_j$  для двух реакционных серий замещенных нафтиламинов ( $j = \text{I}^a$  и  $j = 2$ ) обычно полагают одинаковыми и равными константе чувствительности для соответствующей реакционной серии бензольного ряда  $\text{I}^a$ . Если подобный подход правомерен (а это не очевидно), то наличие прямой пропорциональности между  $(\Delta pK_a)_{ij}^{\text{SO}_2\text{CH}_3}$  и  $(\Delta pK_a)_{ij}^{\text{NO}_2}$  означает, что отношение  $\sigma_{ij}^{\text{SO}_2\text{CH}_3} / \sigma_{ij}^{\text{NO}_2}$  не зависит от взаимного расположения заместителя и реакционного центра и является постоянной величиной для всех пар метилсульфонил- и нитроаминов как в нафталиновом (кроме 8.I - изомеров), так и в бензольном ряду.



Предположение о равенстве констант чувствительности для однотипных реакционных серии бензольного и нафталинового рядов, приводящее к заключению о постоянстве отношения  $\sigma_{ij}^{SO_2CH_3} / \sigma_{ij}^{NO_2}$ , не проясняет смысла обнаруженной линейной зависимости. В связи с этим, целесообразно изучить возможность распространения рассматриваемой корреляции на другие типы заместителей. Данные, которые будут приведены в более подробном сообщении, позволяют полагать, в частности, что прямая пропорциональность между величинами  $(\Delta pK_a)_{ij}$  выполняется также для  $NO_2^-$  и  $CN^-$  групп.

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bryson, J. Am. Chem. Soc., 82, 4862 (1960).
2. A. Albert, E. P. Serjeant, Ionization constants of acids and bases, London, 1962.
3. M. A. Paul, P. A. Long, Chem. Rev., 57, 1 (1957).



The Comparison of the Influence of the  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  and  $\text{NO}_2$  Groups on the Dissociation Constants of the Conjugated Acids of the Aromatic Amines

V.A.Koptjug, V.P.Petrov, T.N.Gerassimova  
Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk

Received August 3, 1964

S u m m a r y

The thermodynamic dissociation constants  $(pK_a)_{ij}$  for 12 isomeric methyl-(aminonaphthyl)-sulphones at  $25^\circ$  are measured spectrophotometrically (i is the position of the  $\text{CH}_3\text{SO}_2$ -group, by j the position of  $\text{NH}_2$ -group is denoted). The results are presented in the table and the  $(pK_a)_{ij}$  values for respective nitronaphthylamines as well.

The plot of  $(\Delta pK_a)_{ij} = (pK_a)_j - (pK_a)_{ij}$  values ( $(pK_a)_j$  denotes the value for an unsubstituted amine), for  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  substituted naphthalenes vs. the  $(\Delta pK_a)_{ij}$  values for respective nitronaphthylamines is linear and the points for the plot of  $pK_a$  for  $\text{CH}_3\text{SO}_2$  substituted anilines versus respective nitroanilines gives the same straight line. The conclusion can be drawn that the ratio  $\bar{\sigma}_{ij}^{\text{SO}_2\text{CH}_3} / \bar{\sigma}_{ij}^{\text{NO}_2}$  does not depend on the positions i and j of substituent and reaction centre respectively.

# ЛИНЕЙНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ МЕЖДУ ВЛИЯНИЕМ CN - и NO<sub>2</sub>-ГРУПП НА ДИССОЦИАЦИЮ АРОМАТИЧЕСКИХ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ.

В.А.Коптыг и В.П.Петров

Новосибирский институт органической химии СО АН СССР

Поступило 3 августа 1964

В предыдущем сообщении I на примере соединений нафталинового и бензольного рядов было показано, что изменения  $pK_a$  сопряженной кислоты ароматического амина при введении в различные положения ароматического ядра CH<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-группы прямо пропорциональны изменениям, вызываемым введением в те же положения NO<sub>2</sub>-группы. Там же отмечалось, что аналогичная пропорциональность, возможно, будет выполняться и для некоторых других пар заместителей, в частности, для CN - и NO<sub>2</sub> - групп. Поскольку в литературе имеется слишком мало сведений о величинах  $pK_a$  сопряженных кислот ароматических аминонитрилов, мы решили проверить пропорциональность влияния CN - и NO<sub>2</sub>-групп на примере диссоциации ароматических карбоновых кислот. В приведенной ниже таблице собраны имеющиеся в литературе данные о величинах  $pK$  нитро- и циан-замещенных нафтойных и бензойных кислот. В таблице приведены также значения  $(\Delta pK)_{ij}^R$  характеризующие влияние заместителя R (CN или NO<sub>2</sub>) на константу диссоциации карбоновой кислоты. В соответствии с обозначениями, принятыми в предыдущем сообщении,

$$(\Delta pK)_{ij}^R = (pK)_j - (pK)_{ij}^R$$

где индекс  $i$  характеризует положение заместителя, а  $j$  - положение карбоксильной группы.

Зависимость  $(\Delta pK)_{ij}^{CN}$  от  $(\Delta pK)_{ij}^{NO_2}$  для производных I-нафтойной, бензойной и о-толуиловой кислот представлена на рисунке. Все точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию, проходящую через начало координат. Исключением является лишь точка, соответствующая о-NO<sub>2</sub> - и о-CN - бензойным кислотам.

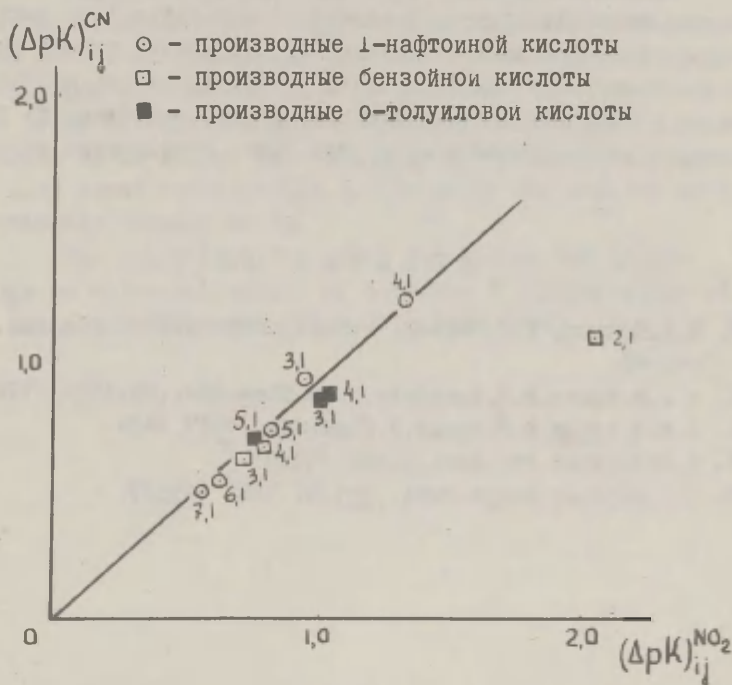
Линейная зависимость между величинами  $(\Delta pK)_{ij}^{CN}$  и  $(\Delta pK)_{ij}^{NO_2}$ , а также описанная ранее пропорциональность между влиянием  $CH_3SO_2$ - и  $NO_2$ -групп на диссоциацию сопряженных кислот ароматических аминов, свидетельствуют о том, что, по крайней мере, для трех заместителей ( $CH_3SO_2$ ,  $NO_2$ ,

Величины  $pK$  нитро- и циан-замещенных ароматических карбоновых кислот.

Положение заместителей		Условия измерения $pK$ и литературный источник	$i - NO_2 - j - COOH - X$		$i - CN - j - COOH - X$	
$i$	$j$		$(pK)_{ij}^{NO_2}$	$(\Delta pK)_{ij}^{NO_2}$	$(pK)_{ij}^{CN}$	$(\Delta pK)_{ij}^{CN}$
$X = C_{10}H_6$						
-	I		5,54	-	5,54	-
3	I	25°	4,61	0,93	4,64	0,90
4	I	50%-ный спирт,	4,23	1,31	4,34	1,20
5	I	спирт,	4,72	0,82	4,84	0,70
6	I	2	4,92	0,62	5,04	0,50
7	I		4,99	0,55	5,07	0,47
$X = C_6H_4$						
-	I	25°	4,20	-	4,20	-
2	I	вода,	2,17	2,03	3,14	1,06
3	I	3,4	3,49	0,71	3,60	0,60
4	I		3,43	0,77	3,54	0,66
$X = 2-CH_3C_6H_3$						
-	I	20°	3,98	-	3,98	-
3	I	1%-ный спирт,	2,98	1,00	3,16	0,82
4	I	5	2,95	1,03	3,14	0,84
5	I		3,23	0,75	3,51	0,67

и  $CN$ ) эффективность передачи электронного влияния через ароматическую систему связей подчиняется однотипной зако-

номерности. Этот факт довольно трудно объяснить, если исходить из обычных представлений о двоичной природе электронного влияния этих групп. Представляется крайне маловероятным, что отношения вкладов индукционного эффекта и эффекта сопряжения в общее электронное влияние  $\text{CH}_3\text{SO}_2-$ ,  $\text{NO}_2-$  и  $\text{CN}-$  групп совершенно одинаковы или что величины этих вкладов изменяются по одному закону при изменении взаимного расположения заместителя и реакционного центра в ароматической молекуле.



В данном случае более правдоподобным кажется предположение, согласно которому указанные заместители обладают однородным по своей природе электронным эффектом. Подобное допущение эквивалентно принятию для каждого из этих заместителей единой  $\sigma$ -константы, не зависящей от взаимного

расположения заместителя и реакционного центра ( $\sigma^R$ ).  
 Напротив, константа  $\rho$  в уравнении Хаммета должна в этом случае зависеть не только от природы и условий реакции, но и от взаимного расположения заместителя и реакционного центра, т.е.

$$\lg \frac{K_{ij}^R}{K_j} = \sigma^R \rho_{ij}$$

Подобное модифицированное уравнение Хаммета не является, естественно, универсальным, т.к. обнаруженная нами корреляция справедлива лишь для ограниченного набора заместителей. Тем не менее, целесообразно продолжить исследования в этом направлении, чтобы проверить выполнимость рассмотренных соотношений на других типах реакционных серий.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В.А.Коптыг, В.П.Петров, Т.Н.Герасимова, Этот сборник, стр.43.
2. M.J.S.Dewar, P.J.Grisdale, J.Am.Chem.Soc., 84, 3546 (1962).
3. J.F.J.Dippy, H.H.Lewis, J.Chem.Soc., 1937, 1426.
4. S.Wideqvist, Ark.Kemi, 2, 383 (1950).
5. M.D.Peltier, Compt.Rend., 241, 57, 1467 (1955).

Linear Dependence Between the Influence of CN and NO<sub>2</sub>  
Groups on the Dissociation of the Aromatic Carboxylic Acids.

V.A. Koptjug, V.P. Petrev  
Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk

Received August 3, 1964

S u m m a r y

The pK value for nitro- and cyanosubstituted naphthoic, benzoic and 2-Me-benzoic acids were tabulated using data from literature (see the table in the Russian text). The plot of the  $\Delta pK_{1j}$  values for all cyanosubstitute acids vs. the  $\Delta pK_{1j}$  for all nitro-substituted acids is found to be linear (see the fig. in the Russian text). The only point considerably deviating is the one for ortho-substituted benzoic acids.

The possibility to offer for cyano- and nitro-groups an universal values of Hammetts  $\sigma$  independent of the position of the substituent is discussed.



# РЕФРАКЦИИ СВЯЗЕЙ КРЕМНИЯ И УГЛЕРОДА И ЭНЕРГИИ ИХ ИОННОГО РАЗРЫВА

Л.А.Май

Институт Химии Академии Наук Латвийской ССР, Рига

Поступило 15 июля 1964

Как известно, энергия химической связи является критерием прочности связи только для реакций, протекающих без участия и образования ионов (термический распад, окисление и другие гомолитические реакции). Для характеристики связи по отношению к гетеролитическому разрыву (сольволиз и т.п.) Ремик<sup>I</sup> ввел понятие энергии ионного разрыва связи (у Ремика " *ionic bond energy*"), определяемого равенством

$$D_j = D_{AB} + I_A - E_B$$

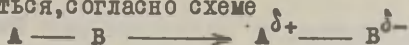
( $D_{AB}$  - энергия связи,  $I_A$  - потенциал ионизации атома А,  $E_B$  - электронное сродство атома В). Особый интерес представляет этот критерий гетеролитической прочности связи для элементоорганических соединений, в частности соединений кремния, где разрыв связи с возникновением положительно и отрицательно заряженных ионов в ряде случаев весьма вероятен и понятие энергии ионного разрыва связи приобретает ясный физический смысл. Было показано<sup>2-4</sup>, что устойчивость связей кремния к гетеролитическому расщеплению в целом меняется симбатно с величинами энергий ионного разрыва данных связей, хотя имеются отклонения и количественные несоответствия, обусловленные, по всей вероятности, сложностью и спецификой механизма отдельных реакций и влиянием дополнительных факторов.

Если реакционная способность связи по отношению к гетеролитическому расщеплению, т.е. энергетическая сторона процесса



может быть охарактеризована величиной  $D_j$  (хотя при этом делается ряд упрощений, касающихся влияния других факторов), то способность той же связи к частичному разделению зарядов - смещению заряда, т.е. способность электронного облака этой свя-

зи деформироваться, согласно схеме



определяет поляризуемость связи, измеряемую ее рефракцией. Какие либо соотношения между обеими характеристиками — термохимической характеристикой ионного разрыва и молекулярно-физической характеристикой "ионного разрыхления" связи — до настоящего времени неизвестны.

Нетрудно убедиться в том, что последовательность возрастания рефракций связей примерно такая же, как последовательность убывания энергий их ионного разрыва. Возникает вопрос: имеем ли мы здесь дело лишь о антибатным изменением двух величин, или же имеется корреляционная связь между ними?

Как нами установлено, логарифм энергии ионного разрыва связи линейно коррелируется с логарифмом рефракции связи. Для связей кремния с фтором, хлором, бромом, йодом, кислородом, серой, азотом, углеродом, кремнием и водородом коэффициент корреляции равен — 0,968 со средней квадратической ошибкой 0,020. Для связей углерода с фтором, хлором, бромом, йодом, кислородом, серой, азотом, фосфором, углеродом и водородом коэффициент корреляции равен — 0,967 со средней квадратической ошибкой 0,025. Решение уравнений регрессий  $\lg D_j$  по  $\lg n$  дает приближенное выражение

$$D_j \sqrt[5]{R} = \text{const} \quad (A)$$

Константа этого уравнения для связей кремния равна 289, со средним квадратическим отклонением 13, для связей углерода 357, со средним квадратическим отклонением 23 (значения рефракций связей относятся к  $D$  — дублету натрия) (табл. I и 2). Для 7 связей водорода (с азотом, фосфором, кислородом, серой, хлором, бромом и йодом) произведение  $D_j R^{1/5}$  также является приближенно постоянным, равным 460.

Погрешность величин  $D_j$  составляет не менее 5 %, а, по всей вероятности, достигает 10 — 15 % (если считать, что потенциал ионизации не обладает ошибкой, погрешность  $D_j$  складывается из погрешностей энергии связи и сродства к электрону). Таким образом разброс величин констант, т.е. дисперсия значений произведения  $D_j R^{1/5}$  полностью может быть обусловлена погрешностью величин энергий ионного разрыва связи (даже если пренебрегать погрешностью рефракции связи).

Таблица 1

Рефракции связей кремния и энергии их ионного разрыва

Связь	Рефракция связи $n_{14}$	Энергия ионного разрыва связи $D_j$ , ккал/моль	$D_j \sqrt{n}$	Примечания
Si - F	1,7	250	278	Энергии ионного разрыва связей вычислены по наиболее достоверным значениям энергий связей (5-12), потенциалов ионизации и электронного ородотва (13).
Si - Cl	7,11	190	281	
Si - Br	10,24	176	280	
Si - J	~15	165	~284	
Si - C	1,80	250	288	
Si - S	6,14	200	288	
Si - H	2,16	266	310	
Si - O	2,52	235	282	
Si - Si	5,89	205	298	
Si - N	3,17	250	315	

Таблица 2

Рефракции связей углерода и энергии их ионного разрыва

Связь	Рефракция связи $n_{14}$	Энергия ионного разрыва связи $D_j$ , ккал/моль	$D_j \sqrt{n}$
C - F	1,44	300	323
C - Cl	6,51	246	358
C - Br	9,39	240	376
C - J	14,61	280	398
C - C	1,51	305	382
C - S	4,61	265	360
C - H	1,57	324	355
C - P	8,575	281	362
C - O	1,296	311	327
C - N	1,676	342	379

Необходимо отметить, что не существует никакой связи, не говоря уже о корреляции, между рефракциями связей и суммами или разностями потенциалов ионизации и электронного сродства партнеров связи, или разностями электроотрицательностей по Полингу или Малликену.

Соотношение (А) позволяет по рефракции связи оценить энергию связи или сродство более электроотрицательного партнера связи к электрону. Такая оценка прочности представляет интерес для сравнительной характеристики еще мало изученных связей кремния или углерода с другими элементами. Возможна также оценка сродства к электрону. Так, например, для связи углерод - мышьяк получаем  $D_{\text{CAs}} \approx E_{\text{As}}$ , и, пользуясь оценкой энергии этой связи при помощи постулата о среднем геометрическом<sup>5</sup>,  $R_{\text{As}} \approx 1,5$  эв. Электронное сродство мышьяка до настоящего времени не определялось: для азота оно равно 0,05 эв, для фосфора 0,77 эв, для антимона  $\geq 2,0$  эв<sup>18</sup>.

### Выводы

1. Найдено, что логарифмы энергий ионного разрыва связей  $D_i$  ( $D_i = D_{\text{AB}} + I_A - E_B$ , где  $D_{\text{AB}}$  - энергия связи,  $I_A$  - потенциал ионизации А,  $E_B$  - электронное сродство В) линейно коррелируются с логарифмами рефракций связей ( $R$ ). Получено приближенное уравнение

$$D_i \sqrt[5]{R} = \text{const}$$

Для связей кремния с F, Cl, Br, J, O, S, N, CSiH константа равна 289 (среднее квадратическое отклонение 13), для связей углерода с F, Cl, Br, J, CSiH, P, O, N константа равна 357 (среднее квадратическое отклонение 23). Для связей водорода с H, P, O, S, Cl, Br, J произведение  $D_i R^{1/5}$  также является приблизительно постоянным (460).

2. Разброс в величинах констант в рассматриваемых случаях (Si - X, C - X) может быть обусловлен погрешностью величин энергий связей и сродства к электрону.

## Л и т е р а т у р а

1. А.Ремик, Электронные представления в органической химии, ИЛ, М., 1950, 255, 258.
2. C.Bahorn, J.Chem.Soc., 1950, 3077.
3. R.A.Shaw, J.Chem.Soc., 1957, 2831.
4. C.Baborn, Organosilicon compounds, London, 1960, 90.
5. Л.Паулинг, Природа химической связи, Гохимиздат, М.-Л., 1947, 61, 58.
6. H.Gilman, G.F.Dunn, Chem.Reviews, 52, 77 (1953).
7. T.Cottrell, The Strength of Chemical Bonds, 2.ad., London, 1958, 270-280.
8. T.Tanaka, T.Watase, J.Chem.Phys., 22, 1268 (1954).
9. S.Tannenbaum, J.Am.Chem.Soc., 76, 1027 (1954).
10. H.A.Skinner, Trans.Faraday Soc., 41, 645 (1945).
11. R.Thompson, J.Chem.Soc., 1953, 1908.
12. H.J.Emeleus, C.Reid, J.Chem.Soc., 1939, 1021.
13. В.И.Веденеев, Л.В.Гурвич, В.Н.Кондратьев, В.А.Медведев, Е.Л.Франкевич, Энергии разрыва химических связей, потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд.АН СССР, М., 1962, 164, 204.
14. Б.В.Иоффе, Рефрактометрические методы химии, Госхимиздат, Л., 1960, 328, 329, 311.

# The Refractions of Silicon and Carbon Bonds and the Energies of their Ionic Fission

L.A. May

Institute of Chemistry, Latvian Academy of Sciences,  
Riga, Latvian S.S.R.

Received July 15, 1964.

## S u m m a r y

The relation between the bond refraction ( $R$ ), resp. the polarizability of the bond, and the energy of ionic fission of the bond ( $D_j$ , defined by the equation  $D_j = D_{AB} + I_A - E_B$ ;  $D_{AB}$  - the bond energy,  $I_A$  - ionization potential of A,  $E_B$  - electron affinity of B) was studied.

Inverse linear correlation between the logarithms of the refractions of silicon and carbon bonds with F, Cl, Br, J, O, S, N, P(-C), C, Si, H and the logarithms of the energies of their ionic fission was found. In the case of silicon bonds the correlation coefficient is - 0,968 (mean square deviation 0,020), in the case of carbon bonds - - 0.967 (mean square deviation 0.025). From the equations of regression the approximate equation

$$D_j \sqrt[5]{R} = \text{const}$$

is derived. The value of the constant (values of  $R$  for the sodium doublet D) for silicon bonds is 289 (mean square deviation 13), for carbon bonds 357 (mean square deviation 23). For 7 bonds of hydrogen with N, R, O, S, Cl, Br, J the product  $D_j R^{1/5}$  was also found to be approximately constant (460).

The scatter in the values of the constants (dispersion of the  $D_j R^{1/5}$  values) in the cases in question (Si-X, C-X) may be due to the error of the  $D_j$  values (5-15%).



# СВЯЗЬ МЕЖДУ ПОЛОЖЕНИЕМ МАКСИМУМОВ В СПЕКТРАХ ПОГЛОЩЕНИЯ И $\sigma$ -КОНСТАНТАМИ ЗАМЕСТИТЕЛЕЙ

А.Б.Томчин, Л.С.Эфрос

Ленинградский технологический институт им.Ленсовета

Поступило 18 июля 1964 г.

Изучение вопроса о связи между константами влияния заместителей на реакционную способность<sup>1,2,3/</sup> и положением максимумов поглощения в электронных спектрах представляет определенный интерес, так как наличие такой корреляции позволило бы предсказывать положение максимумов поглощения и, следовательно, синтезировать соединения с заданными оптическими свойствами.

Существование рассматриваемой связи является принципиально возможным. Влияние заместителей на скорость реакций, мерой которого служат  $\sigma$ -константы, определяется влиянием заместителей на разность уровней энергии исходного и переходного состояний, а положение максимумов поглощения связано с влиянием заместителей на разность уровней энергии исходного и возбужденного состояний.

Переходное состояние отличается от возбужденного, но и переходные состояния в разных реакциях различны, тем не менее влияние<sup>х)</sup> заместителей на скорость реакций при переходе от одного ряда реакций к другому меняется пропорционально, по уравнению Хаммета. В конечном счете, и влияние заместителей на реакционную способность, и влияние их на положение максимумов поглощения определяются влиянием заместителей на распределение электронной плотности в молекуле. Известно, что  $\sigma$ -константы связаны со многими физическими свойствами органических соединений: со спектрами ядерного магнитного резонанса<sup>2,4/</sup>, с инфракрасными спектрами<sup>1,5/</sup>, дипольными моментами<sup>1,2/</sup>, полярографическими потенциалами полувольт<sup>1,6/</sup> и т.д.

---

х) Речь идет лишь об эффекте сопряжения и индуктивном влиянии заместителей.

В последние годы появился ряд работ о связи между положением максимумов в спектрах поглощения органических соединений и  $\sigma$ -константами. Рао, Голдман и Лурье нашли для растворов 7 алифатических кетонов  $R_1-CO-R_2$  в этаноле уравнение  $\lambda_{max} = \rho \sum \sigma_{\epsilon, R_2}^* + C(1)^{7/}$ . Джонс и Хенкок установили<sup>8/</sup>, что для 24 соединений  $O_2N-\text{C}_6H_4-NH-N=C(R_1)R_2$  разность частот максимумов поглощения каждого соединения в хлороформе и в щелочи

$\nu_{CHCl_3} - \nu_{NaOH}$  пропорциональна сумме  $\sigma^*$  групп  $R_1$  и  $R_2$ . Корреляции типа (I), вероятно, существуют для многих соединений с заместителями в алифатической цепи, т.к. линейная зависимость индуктивной энергии является наиболее общей.

Установлено, что частоты максимумов поглощения некоторых окрашенных ароматических соединений: производных Малахитового зеленого<sup>9/</sup>, фенилазобазуленов<sup>10/</sup>, продуктов реакции Яновского<sup>11/</sup>, а также разности  $\nu_{CHCl_3} - \nu_{NaOH}$  для  $O_2N-\text{C}_6H_4-NH-N=CH-\text{C}_6H_4-R$ <sup>8/</sup> и  $\lambda_{HCl} + \epsilon_{HCl} - \lambda_{HCl}$  для диметиламиноазобензолов<sup>12/</sup> линейно связаны с  $\sigma$ -константами заместителей в бензольном кольце. Для индигоидов корреляция не была обнаружена<sup>22/</sup>, вследствие межмолекулярной водородной связи, перекрывающей все эффекты замещения. Карпову не удалось получить удовлетворительную зависимость для лейкоиндигоидов<sup>23/</sup>, вероятно, из-за несоблюдения принципа аддитивности. Таким образом, область применения данных корреляций ограничена рядом условий.

Для успешного продолжения подобных работ представляет интерес изучение спектров поглощения самых простых ароматических соединений, т.е. производных бензола.

В 1947 г. Дауб и Ванденбелт нашли<sup>13/</sup>, что для спектров некоторых производных бензола  $R-\text{C}_6H_4-X$  в водных растворах сдвиг максимума поглощения  $\Delta\lambda$  полосы 200 мμ бензола при введении X пропорционален разности  $\sigma_p - \sigma_m$  заместителя X, которая, как известно, связана с эффектом сопряжения.

С 1956 г. большую работу в этой области проводил Рао с сотрудниками<sup>14, 20/</sup>. Для монозамещенных производ-

ных бензола при варьировании электронодонорных<sup>х)</sup> заместителей Рао получил уравнение  $\Delta\lambda = \rho\sigma_c$ , где  $\Delta\lambda$  - сдвиг максимума поглощения К-полосы бензола /200 мμ/. Для монопроизводных бензола при варьировании электроноакцепторных заместителей прямая  $\Delta\lambda = f(\sigma)$  была проведена через промежутки между значениями  $\sigma_c$  и  $\sigma_c^-$  для каждого заместителя, и, следовательно, не было получено уравнение, связывающее сдвиги максимумов с константами варьируемых заместителей. Подобная связь не была обнаружена и для м- и п-дипроизводных бензола с одинаковыми по характеру заместителями. Рао указал, что для последних соединений справедливо общее для всех дипроизводных бензола уравнение: :

$\Delta\lambda = \rho_c [\sigma_c(R_1) - \sigma_c(R_2)] + C(2)$ , где  $\Delta\lambda$  - сдвиг максимума поглощения бензола при введении заместителей  $R_1$  и  $R_2$ . Но в пределах одного ряда  $\sigma_c(R_2) = \text{const.}$ , и уравнение (2) сводится к уравнению (3):  $\Delta\lambda = \rho_c' \cdot \sigma_c(R_1) + C'$ , которое, по утверждению Рао, не соблюдалось. Для м- и п-замещенных соединений с инвариантными электроноакцепторными заместителями ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{CN}$  и др.) и варьируемыми электронодонорными заместителями Рао получил для 5-6 соединений каждого ряда грубо линейные зависимости  $\Delta\lambda = \rho\sigma + C$ , где  $\Delta\lambda$  - сдвиг максимума поглощения монозамещенного производного при введении варьируемого заместителя с константой  $\sigma$ . Зависимости  $\Delta\lambda = \rho\sigma + C$  соблюдались здесь точнее и для большего числа соединений /от 7 до 11/. Для м- и п-дипроизводных бензола с инвариантными электронодонорными ( $\text{ONH}_2$ ) и варьируемыми электроноак-

---

х) Здесь и далее заместители называются электронодонорными или электроноакцепторными в соответствии со знаком констант Хаммета.

цепторными заместителями прямые  $\Delta\lambda = f(\sigma)$  были проведены через промежутки между значениями  $\sigma$  и  $\sigma^-$  для варьируемых заместителей, а прямые  $\Delta\lambda = f(\sigma_c)$  для  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  и  $\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  между значениями  $\sigma_c$  и  $\sigma_c^-$ . Джонс и Хенкок справедливо указывают<sup>8/</sup>, что для замещенных анилинов и фенолов Рао не нашел уравнения, связывающего сдвиги  $\Delta\lambda$  с константами заместителей.

Следует отметить, что Рао не дал ссылок на использованные литературные данные и не указал, к какому растворителю они относятся и для каких переменных заместителей получены корреляции. П.П.Шорыгин рассматривал для рядов  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  и  $\text{O}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{X}$  в н-гептане зависимости  $\Delta\lambda = f(\sigma^-)$  и  $\Delta\lambda = f(\sigma)$  соответственно, однако, он не считал эти зависимости линейными<sup>15/</sup>.

С целью устранения влияния растворителя на свойства заместителей Шуберт, Сидли и Крэйви<sup>16/</sup> построили линейные графики  $\nu_{\text{Hc}} = f(\nu_{\text{H}})$ , где  $\nu_{\text{Hc}}$  и  $\nu_{\text{H}}$  - частоты максимумов поглощения п-галоген-нитробензола в каком-либо растворителе и нитробензола в том же растворителе. Наклоны прямых  $\theta = \frac{\Delta\nu_{\text{Hc}}}{\Delta\nu_{\text{H}}}$  не зависели от растворителей и оказались пропорциональными значениям  $\sigma_{\text{Hc}}$ .

В 1960 г. Блоор и Коплей указали<sup>17/</sup>, что существует линейная зависимость частот максимумов поглощения дипроизводных бензола с противоположными по характеру заместителями от эмпирических спектроскопических констант заместителей  $\sigma_{\text{cn}}^-$  и  $\sigma_{\text{cn}}^+$ . Для растворов в гептане и в этаноле были приняты 2 разные серии значений  $\sigma_{\text{cn}}$ . Блоор и Коплей попытались теоретически обосновать отсутствие связи между спектроскопическими константами и константами влияния заместителей на реакционную способность, однако, предложенное этими авторами объяснение едва ли является убедительным.

#### Обработка данных и результаты

Как видно из литературного обзора, работы разных авторов в области изучения указанных зависимостей для

производных бензола часто противоречат друг другу. Мы стремились в своей работе разрешить эти противоречия и выбрали объектом изучения монопроизводные бензола с варьируемыми электроноакцепторными заместителями и дипроизводные бензола с инвариантными электронодонорными заместителями и варьируемыми электроноакцепторными и электронодонорными п-заместителями, т.е. соединения, для которых Рао фактически не получил уравнений, связывающих сдвиги максимумов поглощения с константами заместителей. В отличие от Рао, мы рассматривали только п-дипроизводные бензола и для электроноакцепторных заместителей применяли только константы  $G^{-15/}$ . Рассматривалось положение максимума в интенсивной К-полосе производных бензола  $^{14,18-21/}$ . Для выбранных объектов К-полоса наиболее чувствительна к замещению  $^{20/}$ . В работе использованы данные, опубликованные после 1956 г.  $^{15,18/}$ . Данные для спектров в растворе этанола обрабатывались отдельно от данных для спектров в неполярных растворителях. Обработке последних уделялось большее внимание, так как в этих растворителях взаимодействие растворителя с растворенным веществом является минимальным.

Для монопроизводных бензола при варьировании электроноакцепторных заместителей найдена линейная зависимость  $\bar{\nu} = \rho \bar{\nu}^0 + C$  (4), где  $\bar{\nu}$  - волновое число максимума поглощения монозамещенного бензола. Отклонение наблюдается для иодбензола.

Для дизамещенных соединений с инвариантными и варьируемыми электронодонорными заместителями не обнаружена достаточно строгая линейная зависимость между положением максимумов поглощения и константами заместителей, но найдены следующие закономерности:

1) батохромный сдвиг, вызываемый одним и тем же электронодонорным заместителем в соединениях с различными электронодонорными заместителями уменьшается вплоть до 0 с увеличением электронодонорной силы этих заместителей.

2) Производные бензола с различными электронодонорными заместителями по чувствительности положения максимумов





поглощения к влиянию варьируемых электроноакцепторных заместителей отличаются значительно меньше, чем по чувствительности к влиянию варьируемых электронодонорных заместителей, так что последним может служить лучшей мерой электронодонорной силы инвариантных электронодонорных заместителей /см.табл. I).

Таблица I

№ пп	Замещенное соединение	Сдвиг $\Delta\bar{\nu}$ $10^2 \text{ см}^{-1}$ K-полосы, вызы- ваемый п-заместителями:	
		NH <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>
1.	Бензол	-66	-103
2.	Анизол	-30	-110
3.	Фенол	-48	-128
4.	Анилин	-21	-115
5.	Диметиланилин	0	-117

Для дипроизводных бензола с инвариантными электронодонорными заместителями (ОН, NH<sub>2</sub> и N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) и варьируемыми электроноакцепторными заместителями найдена линейная зависимость  $\bar{\nu}_1 = \rho \sigma^- + C$  (5), где  $\bar{\nu}_1$  – волновое число максимума поглощения дизамещенного бензола, а  $\sigma^-$  – константа варьируемого заместителя. Линейные зависимости (4) и (5) соблюдаются с достаточной точностью для электроноакцепторных заместителей: F, Cl, Br, J, COOCH<sub>3</sub>, COOH, COCH<sub>3</sub>, CHO, NO<sub>2</sub>, NO, а также, вероятно, для CCl<sub>3</sub>. По неизвестным пока причинам отклонения обнаруживаются для заместителей SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> и CN при использовании констант  $\sigma^- = 1,05$  и 1 соответственно. Для этих групп получаются спектроскопические константы  $\sigma_{\text{сн}}^- = 0,4$  и 0,55 соответственно.

Упомянутые зависимости относятся к спектрам растворов в неполярных растворителях, но для ряда H<sub>2</sub>N--X получена прямая и по данным для растворов в этаноле.

Графики приводятся на рис. I и 2. Результаты обработки<sup>24/</sup> для R--X сведены в таблицу 2, где n – количество соединений,  $\Delta\lambda$  – интервал, в пределах которого найдена корреляция, r – коэффициент корреляции.



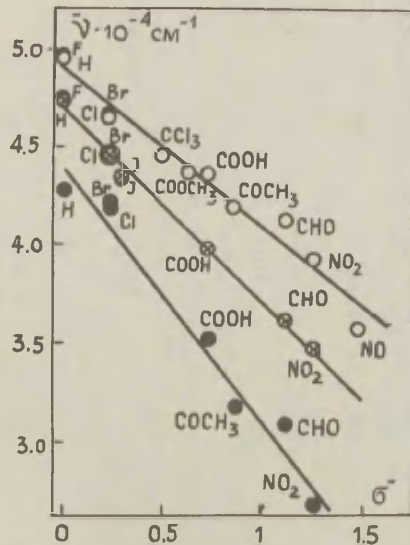


Рис. 1.

○ — c1ccc(X)cc1 } в неполярном раство-  
 ⊗ — c1ccc([N+](=O)[O-])cc1 } рителе  
 ● — c1ccc(N)cc1 в этаноле

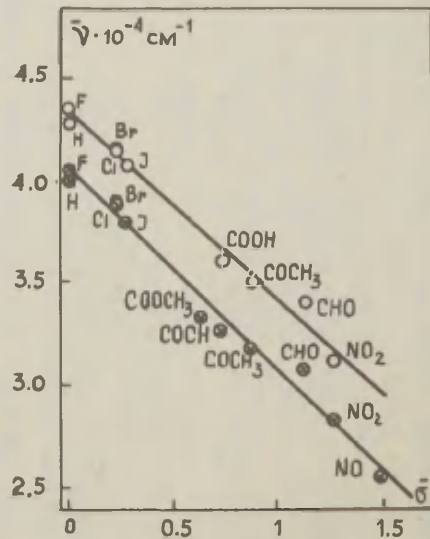


Рис. 2.

○ — Nc1ccc(X)cc1 } в неполярном  
 ⊗ — CN(C)c1ccc(X)cc1 } растворителе

Таблица 2

R	$\Delta\lambda$	n	$\eta$	$\rho \cdot 10^{-4}$ см <sup>-1</sup>	$C \cdot 10^{-4}$ см <sup>-1</sup>
	в mm				
		неполярном	растворителе		
H	78	II	0,983	-0,8089	4,903
NH <sub>2</sub>	89	9	0,992	-0,9059	4,327
N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	141	II	0,993	-0,9683	4,051
OH	79	8	0,997	-0,9883	4,698
		в этаноле			
NH <sub>2</sub>	144	7	0,993	-1,306	4,392

Значения коэффициентов корреляции показывают, что уравнения (4) и (5) соблюдаются удовлетворительно<sup>3/</sup>.

Для анилинов  $|\rho|$  в этаноле  $|\rho|$  в гептане, т.е. с увеличением полярности растворителя увеличивается чувствительность положения максимумов поглощения к влиянию заместителей. Это, возможно, объясняется усилением электронодонорной способности аминогруппы вследствие образования водородной связи с атомом кислорода этанола.

Корреляция положения максимумов поглощения с константами  $\sigma^-$ , а не с  $\sigma$  подтверждает, что эффекты сопряжения заместителей вызывают в спектрах поглощения большие сдвиги, чем индуктивные эффекты<sup>13,20,21/</sup>. Ссылаясь лишь на это обстоятельство, а также на отсутствие пропорциональности между  $\Delta\lambda$  и  $\sigma_I$ , Рао считал возможным пренебречь индуктивными влияниями заместителей. Тот факт, что корреляции получаются с константами  $\sigma^-$ , а не с  $\sigma_c$  или  $\sigma_{c^-}$ , показывает, что индуктивными влияниями для рассматриваемых соединений пренебречь нельзя.

Противоречие, заключающееся в том, что мы получили корреляции с константами  $\sigma^-$ , а Блоор и Коплей – с константами  $\sigma_{cn}$ <sup>17/</sup> легко устраняется при сопоставлении констант. Константы  $\sigma_{cn}$  для электроноакцепторных п-заместителей и для растворов в гептане, и для растворов в этаноле находятся в линейной зависимости от констант  $\sigma^-$ . Сравнение констант приводит к следующим выводам:

1) нет необходимости в двух различных системах констант для растворов в этаноле и для растворов в неполярных растворителях.

2) Нет вообще необходимости в специальной системе эмпирических спектроскопических констант  $\sigma_{\text{сн}}$  для большинства электроноакцепторных п-заместителей. Если учесть, что Блор и Коплей утверждают о применимости констант  $\sigma_{\text{сн}}$  и к другим рядам, то можно предположить, что найденные нами линейные зависимости (4) и (5) соблюдаются не только для рядов  $R-\text{C}_6\text{H}_4-X$ , где  $R = \text{H}, \text{OH}, \text{NH}_2$  и  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , но и для рядов, где  $R = \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{NHCOCH}_3$  и  $\text{O}^-$ , т.е. вероятно, для любых п-дипроизводных бензола с инвариантными электронодонорными и варьируемыми электроноакцепторными заместителями.

### ВЫВОДЫ

Итак, для монопроизводных бензола при варьировании электроноакцепторных заместителей и для дипроизводных бензола с инвариантными электронодонорными и варьируемыми электроноакцепторными заместителями найдена прямая связь, выражаемая уравнениями (4) и (5), между влиянием заместителей на положение максимумов поглощения в электронных спектрах и влиянием заместителей на скорости и равновесия реакций, мерой которого служат константы  $\sigma^-$ . Вероятно, уравнения (4) и (5) справедливы для любых полос поглощения рассматриваемых соединений и для спектров растворов и в полярных, и в неполярных растворителях.

Для дипроизводных бензола с инвариантными и варьируемыми электронодонорными заместителями не существует такой строгой связи, и разброс точек значительно больше, что подтверждает выводы предыдущих исследователей.

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Пальм, Успехи химии, 30, 1069/1961/
2. Р. У. Тафт мл., Пространственные эффекты в органической химии, гл. 13, М., ИЛ, 1960.
3. Н. Jaffe, Chem. Rev., 53, 191 (1953)
4. R. W. Taft, jr., J. Am. Chem. Soc., 79, 1045 (1957); 81, 3543 (1959)

5. Л. Бедлами, Инфракрасные спектры сложных молекул, М., ИЛ, 1963.

L. Jones, W. F. Forbes, *Canad. J. Chem.*, 35, 504 (1957)

H. Brown, *Chem. Rev.*, 58, 582, (1958)

K. Antos, *Chem. Zvesti*, 17, 294-9 (1963)

Л. А. Казизына, Б. Е. Кикоть, Л. Д. Ашкинадзе, О. А. Реутов, ДАН, 151, 573/1963/

Б. А. Порай-Кошиц, И. Л. Вагал, Тезисы доклада Научно-техн. конф. ЛТИ, 1964, стр. 100, Изв. АН Латв. ССР, 1964, в печати.

O. Schner, M. Horak, J. Pliva, *Chem. and Ind.* 1958, 1174

6. П. Зуман, Корр. уравнения в орг. химии, 2, 3, Тарту, 1963

7. C. Rao, G. K. Goldfarb, J. Lurie, *J. Phys. Chem.*, 63, 1311 (1959)

8. L. A. Jones, W. K. Hancock, *J. Org. Chem.*, 25, 227 (1960)

9. C. C. Barker, *Proc. Symp. Univ.*, Hull, 15-17/7.58, London

10. P. Gerson, E. Heilbronner, *Helv. chim. acta*, 42, 1877 (1959)

11. А. Я. Каминский, С. С. Гитис, Корр. уравн. в орг. химии, I, 206/1962/

12. Л. М. Ягупольский, Л. З. Гандельсман, ИОХ, 1964, 34, в печати.

13. L. Doub, J. M. Vandembelt, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2714 (1947)

14. C. Rao, *Chem. and Ind.*, 1956, 666; 1957, 1239

C. Rao, *Curr. Science (India)*, 26, 276 (1957)

C. Rao, *J. Sci. Ind. Research*, 17B, 56 (1958)

C. Rao, J. Ramaschandran, S. Somasekhar, *Curr. Sci.*, 1958, No. 12, 474.

C. Rao, J. Ramaschandran, T. Rajkumar, *J. Sci. Ind. Res.*, 17B, 505 (1958).

E. Lieber, C. Rao, *J. Sci. Ind. Res.*, 16B, 95 (1957)

15. П. П. Шорыгин, ИОХ, 32, 1477/1959/

16. W. M. Schubert, R. Steadly, J. M. Craven, *J. Am. Chem. Soc.*, 82, 1353 (1960).

J. M. Craven, *Diss. Abstr.*, 20, 2553 (1960)

17. J. E. Bloor, D. B. Copley, *Chem. and Ind.*, 1960, 526

18. П. П. Шорыгин, ИОХ, 34, 2298/1960/

В. Н. Васильева, В. П. Базов, М. А. Гейдерих, ИОХ, 33, 1516/1959/;

- А.А.Хархаров, Труды Лен.Текст.ин-та, 9, 262/1957/  
F.W.Forbes, Canad.J.Chem., 36, 1360 (1958); 37, 1294 (1959)
19. A.Burawoy, Tetrahedron, 2, 122, 403 (1958); 5, 340 (1959)
20. C.Rao, Ultra-Violet and Visible Spectroscopy, London,  
Butterworths, 1961
21. F.A.Matsen, J.Am.Chem.Soc., 72, 5253-5260 (1950)
22. R.W.Sadler, Spectrochim.Acta, 16, 1094 (1960)
23. В.В.Карпов, В.Г.Абозин, ИХ, 1964, в печати.  
В.В.Карпов, Диссертация на соискание уч.степ.  
канд.хим.наук, Л, 1964.
24. А.Уорсинг, Дж.Гейффер, Методы обработки экспери-  
ментальных данных, ИЛ, М., 1953.

# $\sigma^-$ -Constants and Influence of the Substituents on the Absorption Band Maximum of Organic Compounds

A.B. Tomchin, L.S. Efros

Leningrad Institute of Technology, Leningrad

Received July 18, 1964.

## S u m m a r y

An available information on correlation between absorption band maximum (mainly in benzene series) and  $\sigma^-$  - constants has been discussed. For mono- and for m- or p-disubstituted benzenes carrying unvariable electron-withdrawing substituents (or hydrogen) together with variable electron-releasing ones Rao found  $\Delta\lambda_{\max}$  to be linear with  $\sigma_c^-$  - constants [14,20]. However he did not clear what solvents and variable substituents were used.

In this work the series  $R-\text{C}_6\text{H}_4-X$  have been investigated, where R is unvariable electron-releasing substituent ( $\text{OH}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ) or hydrogen and X is variable electron-withdrawing substituent ( $\text{F}$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{J}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{COCH}_3$ ,  $\text{COOCH}_3$ ,  $\text{CHO}$ ,  $\text{CCl}_3$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ). For series  $\text{C}_6\text{H}_5-X$ ,  $\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-X$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-X$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-X$  in non-polar solvents and for series  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-X$  in ethanolic solutions equation  $\tilde{\nu} = \rho\sigma + \tilde{\nu}_0$  (5) was estimated (see Table 2 and Figs.1,2), where  $\tilde{\nu}$  is the wave number of absorption K-band maximum [15,18,20]. Correlations were better when

$\sigma^-$  [15] rather than  $\sigma$  or  $\sigma_I$  were used. It proves that conjugation effects are responsible for spectral shifts to a greater extent than inductive effects.

In the case of electron-withdrawing p-substituents both series of the empiric spectroscopic constants suggested by Bloor and Copley [17] for heptane and ethanolic solutions were found to be linear with  $\sigma^-$ -con-



stants. Possibly the equation (5) is held for series  
 $R-\text{C}_6\text{H}_4-X$  ( $R=\text{CH}_3$ ,  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{HCOCH}_3$ ,  $\text{O}^-$ ), too.

If both  $R$  and  $X$  are electron-releasing substituents the validity of equation (5) is questionable though some qualitative relationships were observed (see Table 1).

# МЕТОД "ПРОПОРЦИОНАЛЬНОГО ОТКЛИКА" И НЕКОТОРЫЕ ВОЗМОЖНОСТИ ЕГО ПРИМЕНЕНИЯ

М.А. Мостославский

Рубежанский филиал НИОПиК, Луганская область,  
г.Рубежное.

Поступило 7 сентября 1964 г.

Использование корреляционных соотношений в органической химии открывает широкие возможности количественного сопоставления и обобщения экспериментальных данных [1]. Однако эти возможности используются не в полной мере.

При изучении связи электронных спектров и структуры органических веществ дело сводится обычно к сопоставлению сдвига  $\lambda_{\max}$  (или  $\nu_{\max}$ ) при введении заместителей с константами этих заместителей, взятыми либо по Гаммету, либо по Тафту, либо из другого общепринятого ряда констант [2]. Линейную зависимость при этом удается найти довольно редко.

Известно, что на положение и форму полосы поглощения органического вещества оказывают влияние: строение молекулы вещества; температура, при которой производятся спектральные измерения; природа растворителя. Получаемые экспериментально значения  $\nu_{\max}$  как правило не совпадают с  $\nu$  чисто электронного перехода. Применение уравнения Гаммета осложняется тем, что далеко не всегда известна система электронов, ответственная за поглощение света, особенно в районе К-полосы. Иными словами, не известно местоположение "реакционного центра". Вполне возможно, что при введении в некоторую молекулу сильного электроноакцепторного заместителя система поглощающих электронов будет совсем иной, чем при введении сильного электронодонорного заместителя, что равносильно изменению "реакционного центра". Тем не менее изменения электронных спектров, соответствующие определенным изменениям строения молекул носят не случайный, а

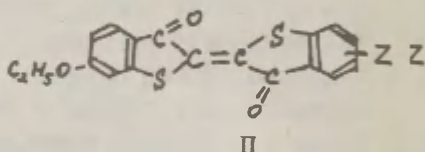
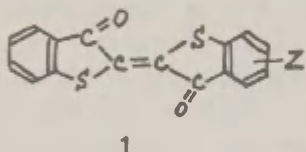
закономерный характер. Это ярко обнаруживается, если сопоставлять спектры одного ряда соединений со спектрами другого подходящего ряда соединений непосредственно.

Хотя идея непосредственного сопоставления реакционных серий является общеизвестной, практически она разрабатывается в применении к электронным спектрам совершенно недостаточно.

Между тем, какие бы сложные ряды соединений ни сопоставлялись, различия между этими рядами могут быть достаточно простыми. Это дает надежду на получение в конечном счете более или менее легко интерпретируемых результатов, тем более достоверных, чем большее число рядов соединений будет сопоставлено с помощью метода „пропорционального отклика“, описание которого дается ниже на нескольких конкретных примерах.

Н.С.Докунихин и М.Б.Герасименко было проведено интересное исследование спектров поглощения серии симметричных и несимметричных тиюиндигоидных красителей [3-6]. При сопоставлении сдвига  $\lambda_{max}$  под влиянием вводимых заместителей с константами Гаммета или Тафта нам не удалось найти линейной зависимости. Тогда мы построили график, приведенный на рис.1.

При оси абсцисс откладывали значения  $\lambda_{max}$  веществ формулы 1, по оси ординат -  $\lambda_{max}$  веществ формулы II.



Точка на пересечении абсциссы и ординаты, принадлежащих одному и тому же заместителю (Z), характеризует соотношение чувствительности веществ 1 и II к

введению этого заместителя (чтобы не вносить путаницы в терминологию, слово „чувствительность“ мы

будем в дальнейшем применять только при рассмотрении влияния растворителей [7], а при рассмотрении действия заместителей будем употреблять слово "отклик"). Вообще говоря, точки могут быть разбросаны по всей плоскости, могут размещаться на плавной кривой, могут лежать на прямой. Последний случай (см. рис. 1) по предлагаемой нами терминологии означает наличие "пропорционального отклика" спектра поглощения веществ ряда I и ряда II на изменение строения.

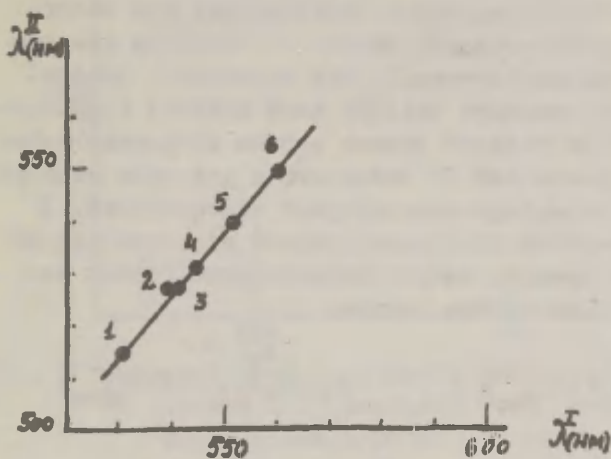
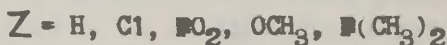
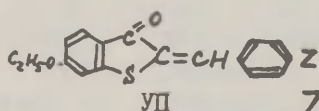
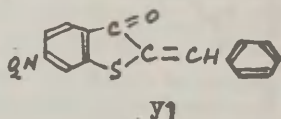
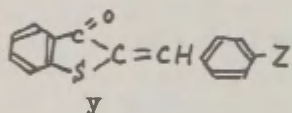


Рис.1. Сопоставление  $\lambda_{\text{max}}$  веществ ряда I и веществ ряда II. Приводится номер точки, название и положение соответствующего заместителя Z: 1 - 6-этоксигруппа; 2- 5-нитрогруппа; 3 - 5-метилсульфонильная группа; 4- водород; 5- 6-метилсульфонильная группа; 6- 6-нитрогруппа.

Данные работы [3] позволяют получить еще целую серию прямых "пропорционального отклика" для тиюиндигоидных красителей. Мы однако, ограничимся рассмотрением прямой, показанной на рис.1. Угол ее с осью абсцисс несколько превышает  $45^\circ$ . Это означает, что вещества типа I несколько менее чувствительны к введению заместителей (трудней поляризуются), чем вещества типа II. На

прямую пропорционального отклика легли точки, соответствующие как электронодонорным, так и электроноакцепторным заместителям (Z). Это означает, что способности структуры II к поляризации с отдачей или притягиванием электронов превалируют соответствующие способности структуры I в одинаковой мере.

Можно предполагать, что в ряде случаев эффект введения электронодонорных и электроноакцепторных заместителей будет иметь неодинаковый характер. Например, будет иметь место пропорциональный отклик на введение электронодонорных заместителей при отсутствии пропорционального отклика на введение электроноакцепторных заместителей (или наоборот). Относительная интенсивность отклика двух веществ (характеризуемая углом наклона прямой к осям координат) также может быть различной по отношению к действию электронодонорных и электроноакцепторных заместителей. В этом случае точки электронодонорных заместителей лягут на одну прямую, точки электроноакцепторных заместителей — на другую прямую.



На рис. 2 сопоставлено действие заместителей (Z) на спектры производных 2-бензилиден-3-кето-2,3-дигидротинафена, содержащих в положении 6 тионафенового ядра нитрогруппу (Y1) или этоксигруппу (YII), с действием заместителей (Z) на спектры соединений с незамещенным тионафеновым ядром (Y) [8].

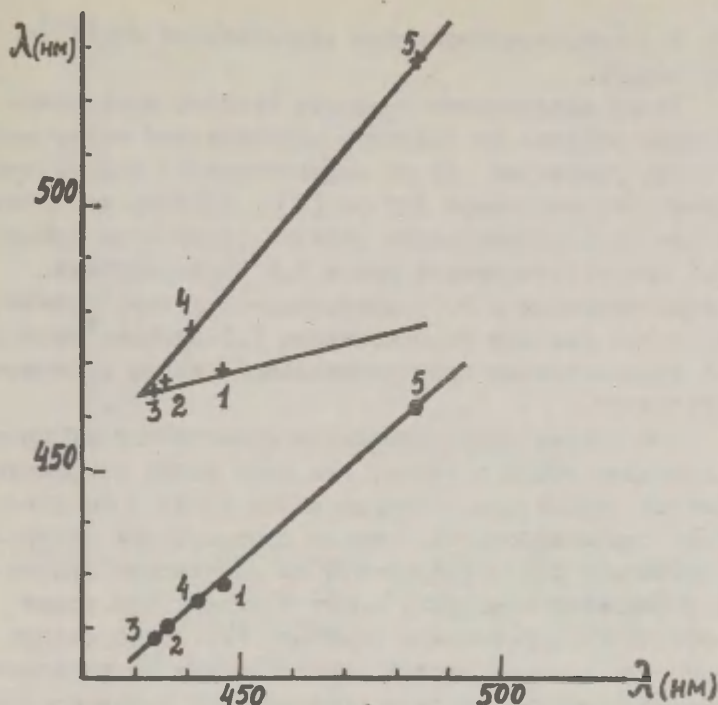


Рис. 2. Сопоставление  $\lambda_{\text{max}}$  веществ У1 (крестики) и  $\lambda_{\text{max}}$  УП (точки) с  $\lambda_{\text{max}}$  вещества У. Z равно:  
 1 - нитрогруппа, 2-хлор; 3 - водород;  
 4- метоксигруппа; 5 - диметиламиногруппа.

Отклик веществ У1, содержащих нитрогруппу, на введение электронодонорных заместителей сильнее, а на введение электроноакцепторных заместителей - значительно слабее, чем отклик веществ У. Вследствие этого точки электронодонорных заместителей легли на одну прямую, точки электроноакцепторных заместителей - на другую прямую. Угол между этими прямыми и углы их наклона к осям координат смогут в дальнейшем, повидному, быть полезны для количественной характеристики различий в электронном строении сопоставляемых рядов веществ.

Отклик веществ УП, содержащих этоксигруппу, на введение заместителей (Z) несколько менее интенсивен, чем отклик веществ У, причем точки и электронодонор-



ных, и электроноакцепторных заместителей легли на одну прямую.

Число аналогичных примеров наличия пропорционального отклика на введение заместителей можно значительно увеличить. Но мы ограничиваемся только указанием, что используя данные [9], удалось обнаружить наличие пропорционального отклика (хотя и не идеального) при сопоставлении рядов 5,5'-дизамещенных тиакарбоцианинов и 6,6'-дизамещенных тиакарбоцианинов, тогда как при сопоставлении 5,5'-дизамещенных с 4,4'-дизамещенными пропорциональный отклик совершенно отсутствует.

Чем меньше отклоняются отдельные точки от прямой пропорционального отклика, тем выше будет коэффициент линейной корреляции, который может служить количественной характеристикой степени однородности отклика сравниваемых рядов соединений на одинаковые изменения в строении молекулы. Иными словами, чем ближе коэффициент корреляции к единице, тем более сходны в своих существенных чертах ответственные за поглощение света электронные системы сравниваемых рядов соединений. Очевидно, при сопоставлении методом пропорционального отклика ряда сложных соединений с соответствующим рядом модельных веществ, можно будет судить, насколько удачно выбраны модельные вещества.

Если обычный метод использования корреляций находит применение в области теории цветности только для исследования влияния заместителей, то метод пропорционального отклика принципиально применим к исследованию влияния на спектр любых однотипных изменений строения в сравниваемых рядах соединений (удлинение полиметкиновой цепочки, соединяющей гетероциклы; замена в сложных веществах бензольных ядер нафталиновыми, антраценовыми и т.д.; замыкание цепи с образованием нового цикла; введение новых заместителей в полизамещенные и т.д. и т.п.).

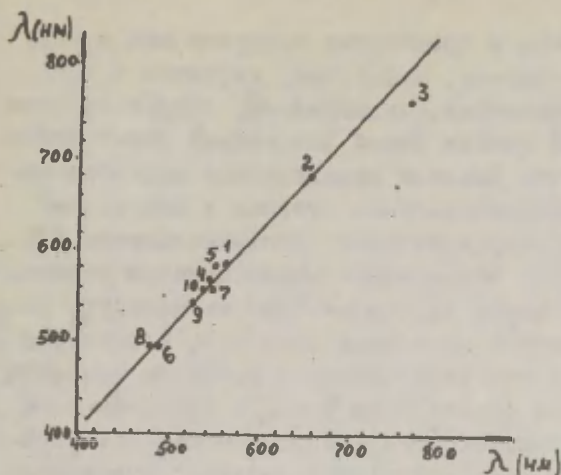


Рис.3. Сопоставление  $\lambda_{max}$  веществ ряда *N*-этилбензтиазола (ряд Е) и  $\lambda_{max}$  веществ ряда *N*-этилнафтотиазола (ряд А). Смотри таблицу в тексте.

На рис. 3 проведено сопоставление веществ ряда *N*-этилбензтиазола (ряд Е) и веществ ряда *N*-этилнафтотиазола (ряд А); в таблице 1 приведены формулы сопоставляемых соединений <sup>х/</sup>. Пропорциональный отклик наблюдается и при удлинении полиметиновой цепи, и при введении замещающих групп в полиметиновую цепочку, и при сопоставлении несимметричных красителей. В ряду нафтотиазола наблюдается несколько более интенсивный отклик на изменения строения, чем в ряду более трудно поляризуемого бензтиазола. Мы не приводим других примеров пропорционального отклика в рядах цианиновых красителей, поскольку цель настоящего сообщения – обобщенное изложение и характеристика

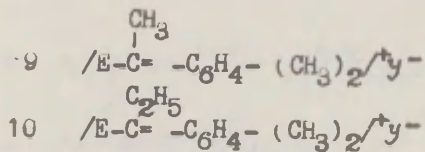
х/ Автор выражает глубочайшую признательность А.И.Киприанову и Е.Д.Сыч за предоставление этих, частично неопубликованных данных.

метода, разработка и применение которого как в ряду полизамещенных бензола, нафталина, дифенила и т.п., так и в ряду цинниновых, индигоидных, антрахиноновых и др. красителей явится темой дальнейших наших работ.

Очевидно, что имеется определенная аналогия между методом пропорционального отклика и описанным ранее методом пропорциональной чувствительности [7]. Поскольку, однако, число действующих молекул растворителя, а также места их воздействия на молекулу растворенного вещества не всегда известны, а электронный характер и место заместителя в молекуле известны значительно более определенно и могут быть изменены по желанию экспериментатора, — теоретическая интерпретация явлений "пропорционального отклика" будет, видимо, значительно более легкой и определенной, чем теоретическая интерпретация явлений "пропорциональной чувствительности".

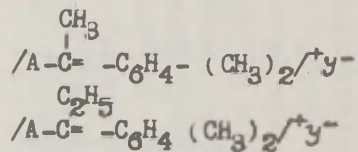
Таблица

№ точки: на графике (рис.3)	Красители ряда Ф-атилбенз- тиазола		Красители ряда Ф-атил-β - нафтотиазола	
	Формула	: λ <sub>max</sub> : в спирте	Формула	: λ <sub>max</sub> : в спирте
1	/E-CH=CH-CH=E/ <sup>ty</sup> -	558	/A-CH=C-CH=A/ <sup>ty</sup> -	590
2	/E-(CH=CH) <sub>2</sub> -CH=E/ <sup>ty</sup> -	651	/A-(CH=CH) <sub>2</sub> -CH=A/ <sup>ty</sup> -	690
3	/E-(CH=CH) <sub>3</sub> -CH=E/ <sup>ty</sup> -	762	/A-(CH=CH) <sub>3</sub> -CH=A/ <sup>ty</sup> -	780
4	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{/E-CH=C-CH=E/}^{\text{ty}}\text{-} \end{array}$	544	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\   \\ \text{/A-CH=C-CH=A/}^{\text{ty}}\text{-} \end{array}$	570
5	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\   \\ \text{/E-CH=C-CH=E/}^{\text{ty}}\text{-} \end{array}$	551	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{OCH}_3 \\   \\ \text{/A-CH=C-CH=A/}^{\text{ty}}\text{-} \end{array}$	584
6	/E-CH=Б/ <sup>ty</sup> -	487	/A-CH=Б/ <sup>ty</sup> -	500
7	/E-CH=CH-CH=Г/ <sup>ty</sup> -	545	/A-CH=CH-CH=Г/ <sup>ty</sup> -	561
8	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{/E-C=CH-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{/}^{\text{ty}}\text{-} \end{array}$	479	$\begin{array}{c} \text{C}_2\text{H}_5 \\   \\ \text{/A-C=CH-C}_6\text{H}_4\text{-(CH}_3\text{)}_2\text{/}^{\text{ty}}\text{-} \end{array}$	495



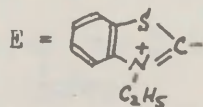
526

534

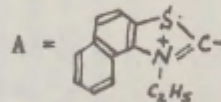
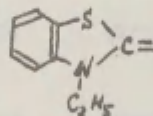


545

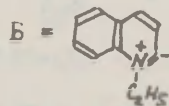
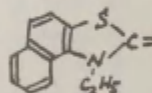
559



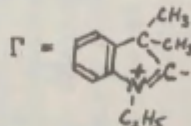
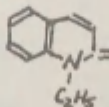
ИЛИ



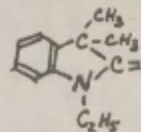
ИЛИ



ИЛИ



ИЛИ



## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.А.Палы, Успехи химии, 30, 1069 (1961)
2. А.Я.Каминский, С.С.Гитис, Корреляционные уравнения в органической химии, т.1 стр. 206.
3. Ю.Е.Герасименко, Диссертация, Научно-исследовательский институт органических полупродуктов и красителей, 1960.
4. Н.С.Докунихин, Ю.Е.Герасименко, ЖОХ, 31, 219 (1961)
5. Н.С.Докунихин, Ю.Е.Герасименко, ЖОХ, 31, 1931 (1961)
6. Н.С.Докунихин, Ю.Е.Герасименко, ЖОХ, 30, 1231 (1960)
7. М.А.Мостославский, В.А.Измайловский, ДАН СССР, 142, 600 (1962)
8. М.А.Мостославский, диссертация, ленинградский технологический институт им.Ленсовета, 1962.
9. К.Мив, Теория фотографического процесса, гос.изд. технико-теор. лит., М.-Л., 1949 г., стр. 727.



# The Method of the "Proportional Response" and Some of Its Applications

M.A. Mostolavski

The Rubezhansk Branch of NIOPIK,  
Rubezhnoe, Luganskaya obl.

Received September 7, 1964

## S u m m a r y

The method of "proportional response" is suggested for the use of the electron spectra - structure correlations in the cases when the correlation with the Taft's or Hammett's substituent constants is absent. In such cases could be valuable the direct comparison of the  $\lambda_{\max}$  (or  $\nu_{\max}$ ) for two series of compounds characterised by similar structural changes (variation of substituents or the length of the polymer chains; substitution of the benzene cycle by the naphthaline or anthracene cycles, etc., formation of new cycles, etc.). If the plot of  $\lambda_{\max}$  for one set of compounds vs.  $\lambda_{\max}$  for the other set is linear the "proportional response" is presented. In Fig.1 such a linear plot of  $\lambda_{\max}$  for compounds I vs.  $\lambda_{\max}$  for compounds II is presented.

Sometimes the points for electronodonating and electronegative substituents are placed on different lines. In Fig.2 the plots of  $\lambda_{\max}$  for compounds VI (crosses) and VII (points) vs.  $\lambda_{\max}$  for compounds V are presented. The response of compounds VI containing the  $\text{NO}_2$ -group to the introduction of electronodonating substituents is higher and to the introduction of electronegative groups considerably lower, when compared with the response of compounds V.

In Fig.3 is presented the plot of  $\lambda_{\max}$  for the

series of N-benzenethiozoles (set E) vs.  $\lambda_{\text{max}}$  for N-ethyl-naphthothiazoles (set A). The respective structures are presented in the table.

Further investigation in this field is in progress.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЩЕЛОЧНОГО ГИДРОЛИЗА  
ЗАМЕЩЕННЫХ ФЕНИЛОВЫХ ЭФИРОВ *p*-ТОЛУОЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ.

I. УТОЧНЕНИЕ ЗНАЧЕНИЙ ИНДУКЦИОННЫХ ПОСТОЯННЫХ  $\sigma^\circ$

В.М.Маремяз, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г. Тарту, Эст.ССР.

Поступило 16 сентября 1964 г.

Индукционные постоянные  $\sigma^\circ$  были введены Тафтом с сотрудниками<sup>1,2,3</sup> в качестве меры индукционного эффекта замещенных фенилов. Тафт исходил из того, что в случае отсутствия сопряжения между реакционным центром и бензольным кольцом и, тем более, заместителем, свободная энергия реакции или активации не содержит составляющего, отражающего влияние полярного сопряжения заместителя с реакционным центром. Поэтому в таких случаях изменения в реакционной способности зависят всецело только от изменения индукционного эффекта замещенного фенила.

Константы  $\sigma^\circ$  могут быть легко нормированы в соответствии с масштабом постоянных  $\sigma$  Хамметта, если для заместителей в мета-положении и заместителей типа -C в пара-положении приравнять константы  $\sigma^\circ$  постоянным  $\sigma$ <sup>3,4</sup>.

Обработав кинетические данные для щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров бензолсульфокислоты в 70% водном диоксане, Пальм и Визгерт<sup>5</sup> обнаружили хорошую линейную корреляцию между величинами  $\lg k$  и  $\sigma^\circ$  (при 50°C  $r = 0,9996$ ) в случае пяти заместителей (4-CH<sub>3</sub>, 3-CH<sub>3</sub>, H, 4-Cl, 3-NO<sub>2</sub> и 4-NO<sub>2</sub>) с относительно большим значением константы чувствительности ( $\rho = 2,75$ ).

Следует напомнить, что константы заместителей Тафта  $\sigma^\circ$  определены на базе данных для четырех реакцион-

ных серий, причем значения  $\rho$  были соответственно +1,00, +0,73, +0,46 и +0,24. Поэтому точность величин  $\sigma^\circ$  является относительно невысокой: средние стандартные ошибки равны  $\pm 0,03$ . К этому надо добавить, что константы  $\sigma$  Хамметта для пара-заместителей типа -С только весьма приближенно совпадают с соответствующими значениями  $\sigma^\circ$ .

В связи с этим представляет интерес определить значения постоянных  $\sigma^\circ$  с большей точностью, воспользовавшись в этих целях какой-либо реакционной серией, в случае которой полное отсутствие полярного сопряжения с реакционным центром сочеталось бы с достаточно большим значением  $\rho$ . При этом целесообразно начать с соответствующих измерений в воде (стандартный растворитель), поскольку величины  $\sigma^\circ$  для некоторых заместителей зависят также и от растворителя<sup>3</sup>. В этих целях нами было предпринято по возможности более прецизионное измерение скоростей щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфо-кислоты в воде. По аналогии с фениловыми эфирами бензолсульфо-кислоты здесь можно ожидать выполнения обоих указанных требований.

## Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

Нами исследовалась кинетика щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров пара-толуолсульфо-кислоты, в случае следующих заместителей: п-Сl, м-Сl, п-NO<sub>2</sub>, м-NO<sub>2</sub>, п-CH<sub>3</sub>, м-CH<sub>3</sub>, п-NH<sub>2</sub>, м-NH<sub>2</sub>, п-ООН, м-ОСН<sub>3</sub>.

### А. Р е а к т и в ы

Указанные сложные эфиры (кроме м-NH<sub>2</sub>) были получены при взаимодействии соответствующих монозамещенных фенолов с паратолуолсульфохлоридом в присутствии щелочи или пиридина<sup>6</sup> (ссылки литературы даны в табл. I).

м-Аминофениловый эфир паратолуолсульфо-кислоты изготовлялся путем восстановления соответствующего м-нитрофенилового эфира с хлористым оловом в среде концентрированной соляной кислоты<sup>7</sup>.

Фениловый эфир паратолуолсульфокислоты был получен из паратолуолсульфохлорида и фенолята натрия в среде безводного этилового спирта<sup>8</sup>.

В литературе не имеется данных о синтезе м-С1 , п-С1 , м-ОСН<sub>3</sub>- и п-ОСН<sub>3</sub>- замещенных фениловых эфиров паратолуолсульфокислоты. Поэтому м-С1- и п-С1- замещенные фениловые эфиры паратолуолсульфокислоты были получены по аналогии с синтезом соответствующих Br- замещенных фениловых эфиров<sup>9</sup>.

м-ОСН<sub>3</sub>- и п-ОСН<sub>3</sub>- замещенные фениловые эфиры паратолуолсульфокислоты изготавливались по аналогии с синтезом о-метоксифенилового эфира паратолуолсульфокислоты.

Эфиры паратолуолсульфокислоты перекристаллизовывались многократно из этилового спирта или из смеси этилового спирта и воды (см.табл.І).

Чистота эфиров проверялась по температурам плавления после их сушки в эксикаторе над пятиокисью фосфора. Температура плавления приведены в таблице І.

В случае эфиров, которые не описаны в литературе (п-С1 , м-С1 , п-ОСН<sub>3</sub> , м-ОСН<sub>3</sub>), перекристаллизация повторялась пока температура плавления не стала постоянной.

Растворы NaOH готовились путем разбавления концентрированного раствора NaOH , свободного от карбоната.

#### Б. Методика эксперимента.

В настоящей работе титриметрический и кондуктометрический методы не применимы из-за очень малой растворимости фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты в воде (около 0,01 - 0,001 г/л). В связи с этим нами была разработана спектрофотометрическая методика для контроля за ходом исследуемой реакции.

Измерения проводились на спектрофотометре СФ-4. Скорость реакций щелочного гидролиза эфиров в воде исследовалась в псевдомономолекулярных условиях при температурах 40, 50, 60°C.

Таблица I

Характеристика замещенных фениловых эфиров  
п-толуолсульфокислоты

Замест. X в $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_2\text{O-}$ $\text{-C}_6\text{H}_4\text{X}$	Растворитель для перекристал- лизации	Т.пл. °С опред.	Т.пл. °С лит.	Лите- ра- ту- ра
H	этиловый спирт	95,7- 96,3	94-95	8
3-NO <sub>2</sub>	этиловый спирт	113,2-113,8	112	7
4-NO <sub>2</sub>	смесь этилово- го спирта и воды (2:1)	98,4- 98,5	98	10, 11
3-CH <sub>3</sub>	этиловый спирт	50,5- 51	51	12
4-CH <sub>3</sub>	этиловый спирт	68,3- 68,7	69-70	12
3-Cl	смесь этилового спирта и воды (5:1)	46,3- 46,7	-	
4-Cl	смесь этилово- го спирта и воды (4:1)	70,3- 70,7	-	
3-NH <sub>2</sub>	этиловый спирт	96,8- 97,5	98	7
4-NH <sub>2</sub>	этиловый спирт	145 -145,6	145	9
3-OCN <sub>3</sub>	этиловый спирт	55,8- 56,4	-	
4-OCN <sub>3</sub>	этиловый спирт	72,0- 72,4	-	

Интервал концентрации раствора щелочи выбирался исходя из требования соблюдения пропорциональной зависимости псевдомономолекулярной константы  $k_1$  от концентрации щелочи.

С целью введения достаточно малого количества исследуемого эфира в водный раствор щелочи использовались растворы эфиров в этиловом спирте с концентрацией 0,002-0,004



моль/л. Начальная концентрация эфира при измерениях была  $3 - 8 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Для определения разности молярных экстинкций  $\epsilon$  замещенного фенилового эфира и прореагировавшего эфира были определены ориентировочные зависимости  $\epsilon$  от  $\lambda$  для каждого исследуемого эфира до и после гидролиза.

Разность молярных экстинкций  $\epsilon$  исследовалась при комнатной температуре\*. Спектр прореагировавшего эфира измерялся после его длительного нагревания с водным раствором щелочи в запаянной ампуле при  $70^{\circ}\text{C}$ .

Исходя из результатов указанных спектральных измерений для каждого эфира выбравлось значение  $\lambda$ , при котором измерялась скорость реакции, исходя из условия максимальной разности значений  $\epsilon$  для эфира и прореагировавшего эфира. Проверялась также применимость закона Бера в данном интервале концентраций эфира при выбранной длине волны. Рабочие длины волны приведены в таблице 2.

Таблица 2

Заместитель X в $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$	Рабочая длина волны в $\mu\mu$	Интервал концентрации (моль/л)
п - $\text{NO}_2$	410	0,03 - 0,065
м - $\text{NO}_2$	270	0,01 - 0,385
п - $\text{Cl}$	245	0,1 - 0,3
м - $\text{Cl}$	290	0,1 - 1
п - $\text{CH}_3$	295	0,3 - 0,5
м - $\text{CH}_3$	245	0,2 - 0,5
п - $\text{CH}_3\text{O}$	307	0,3 - 0,8
м - $\text{CH}_3\text{O}$	290	0,2 - 0,4
п - $\text{NH}_2$	236	0,5 - 0,8
м - $\text{NH}_2$	236	0,1 - 0,5
н	290	0,2 - 1,8

\* Даже умеренно концентрированные растворы щелочи при высоких температурах изъедают кварцевые окошки кювет.

Таблица 3

Бимолекулярные константы  $k$  (л-моль<sup>-1</sup> сек<sup>-1</sup>) скорости щелочного гидролиза замещенных фениловых эфиров п-толуолсульфокислоты. В скобках указаны средне-квадратичные отклонения

Заместитель X в $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{-X}$	$k_{40}$	$k_{50}$	$k_{60}$	E кал	lg A
4 - NO <sub>2</sub>	$1,85(\pm 0,03) \cdot 10^{-2}$	$3,83(\pm 0,08) \cdot 10^{-2}$	$8,08(\pm 0,29) \cdot 10^{-2}$	14 800	8,61
3 - NO <sub>2</sub>	$1,43(\pm 0,02) \cdot 10^{-2}$	$2,94(\pm 0,06) \cdot 10^{-2}$	$5,36(\pm 0,12) \cdot 10^{-2}$	13 500	7,59
3 - Cl	$2,49(\pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$5,13(\pm 0,08) \cdot 10^{-3}$	$10,70(\pm 0,25) \cdot 10^{-3}$	14,790	7,73
4 - Cl	$1,52(\pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$3,30(\pm 0,04) \cdot 10^{-3}$	$6,74(\pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	15 000	7,67
3 - CH <sub>3</sub> O	$8,15(\pm 0,19) \cdot 10^{-4}$	$1,90(\pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	$3,78(\pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	15 400	7,68
H	$5,49(\pm 0,22) \cdot 10^{-4}$	$1,16(\pm 0,01) \cdot 10^{-3}$	$2,32(\pm 0,06) \cdot 10^{-3}$	14 550	6,90
3 - CH <sub>3</sub>	$3,81(\pm 0,07) \cdot 10^{-4}$	$8,24(\pm 0,17) \cdot 10^{-4}$	$1,88(\pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	16 300	7,90
4 - CH <sub>3</sub> O	$3,03(\pm 0,10) \cdot 10^{-4}$	$6,65(\pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	$1,36(\pm 0,03) \cdot 10^{-3}$	15 450	7,31
4 - CH <sub>3</sub>	$2,84(\pm 0,06) \cdot 10^{-4}$	$6,81(\pm 0,02) \cdot 10^{-4}$	$1,46(\pm 0,02) \cdot 10^{-3}$	16 750	8,16
3 - NH <sub>2</sub>	$3,12(\pm 0,15) \cdot 10^{-4}$	$6,71(\pm 0,09) \cdot 10^{-4}$	$1,45(\pm 0,05) \cdot 10^{-3}$	15 400	7,28
4 - NH <sub>2</sub>	$1,25(\pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$2,62(\pm 0,03) \cdot 10^{-4}$	$5,52(\pm 0,12) \cdot 10^{-4}$	15 100	6,62

Спектрофотометрическое измерение скорости реакции осуществлялось в разборных цилиндрических кюветах, снабженных боковыми тубусами, помещенных в массивные термостатируемые ( $\pm 0,1^\circ$ ) кюветодержатели. Компенсационная кювета заполнялась водным раствором NaOH. Добавление спиртового раствора (0,05–0,15 мл 0,002–0,004 молярного) из микропипетки к раствору NaOH (6 мл) осуществлялось в отдельной предварительно термостатированной колбочке. Содержание спирта в полученном растворе не превышало 1–3%. Затем содержимое колбочки переносилось в измерительную кювету и измерялась оптическая плотность  $D_t$  на рабочей длине волны, через определенные промежутки времени.

Полученные данные представлялись в координатах  $\lg \frac{D_\infty - D_0}{D_\infty - D_t}$  – время, где  $D_0$  – оптическая плотность в момент времени начала реакции,  $D_t$  – оптическая плотность в момент времени  $t$  после начала реакции,  $D_\infty$  – оптическая плотность после завершения реакции. По наклону полученных прямых были вычислены псевдомономолекулярные константы скорости щелочного гидролиза. Путем деления псевдомономолекулярных констант скорости на концентрацию NaOH были получены бимолекулярные константы скорости. На рис. I в качестве примера приведена зависимость  $k_I$  от концентрации щелочи в случае м-нитрофенилпаратолуолсульфоната.

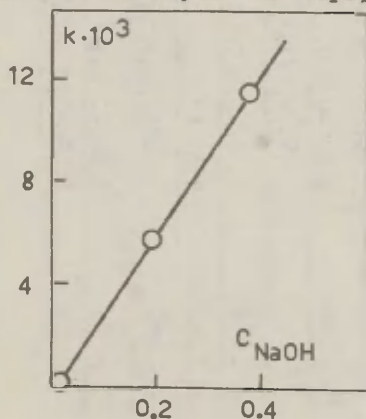


Рис. I.

Зависимость псевдомономолекулярной константы  $k_I$  скорости щелочного гидролиза м-нитрофенилпаратолуолсульфоната от концентрации NaOH.

В случае медленных реакций (малые концентрации NaOH или эфиры с электронодонорными заместителями) величина  $D_{\infty}$  вычислялась по формуле

$$D_{\infty} - D_0 = \frac{(D_{t_1} - D_0)^2}{2(D_{t_1} - D_0) - (D_{t_2} - D_0)}$$

где  $t_2 = 2 t_1$ . Разность между измеряемой и вычисляемой величиной  $D_{\infty}$  в контрольных опытах не превышала 2%.

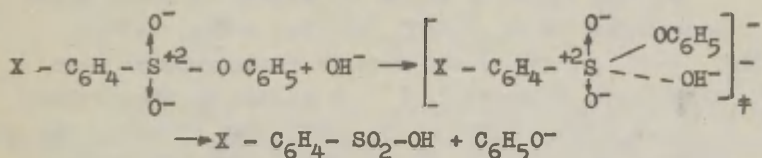
Измерения при каждой температуре повторялись 3-5 раз (иногда 2 раза) и вычислялись арифметические средние полученных величин бимолекулярных констант скорости.

Параметры уравнения Аррениуса  $E$  и  $\log A$  были найдены графически из зависимости  $\log k$  от  $1/T$ .

Результаты кинетических измерений приведены в таблице 3.

## Обсуждение результатов

При исследовании гидролиза ариловых эфиров бензойсульфокислот был установлен ацилкислородный  $SN_2$  механизм<sup>14,15</sup>. Предположено<sup>15</sup>, что механизм гидролиза протекает путем атаки иона  $OH^-$  на атом серы по следующей схеме:



В зависимости от строения арилового эфира сульфокислоты (2,4 динитро и т.д.) при атаке нуклеофильного реагента может происходить разрыв и по связи  $C-O$ <sup>16</sup>.

В данной работе при изучении кинетики щелочного гидролиза монозамещенных ариловых эфиров п-толуолсульфокислоты в воде предполагался ацилкислородный  $S_N2$  меха-

низм реакции, поскольку скорости реакции пропорциональны концентрации щелочи (рис.1).

При всех трех температурах наблюдается линейная зависимость величин  $\lg k$  от постоянных  $\sigma^\circ$  (см.рис.2).

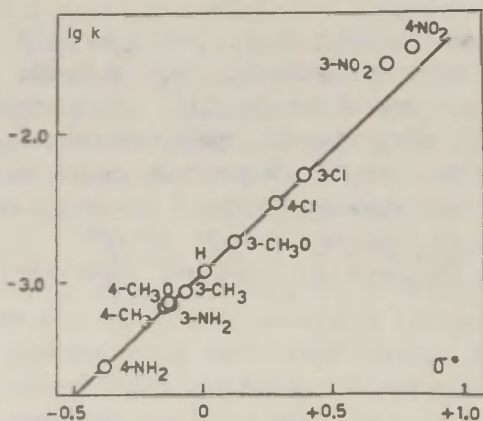


Рис.2

Зависимость  $\lg k$  от  $\sigma^\circ$  при 50°C

Как это наглядно видно на рисунке 2, точки девяти заместителей (3-Cl, 4-Cl, H, CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>, 4-CH<sub>3</sub>O, 3-CH<sub>3</sub>O, 4-NH<sub>2</sub>, 3-NH<sub>2</sub>) находятся в очень хорошей линейной зависимости от величин  $\sigma^\circ$ . В случае же заместителей 3-NO<sub>2</sub> и 4-NO<sub>2</sub> имеют место отклонения от этой прямой, причем при всех трех температурах. Эти отклонения выходят существенно за пределы возможных ошибок опыта. Поэтому при первичной обработке экспериментальных данных по методу наименьших квадратов точки для этих двух заместителей не учитывались. Результаты такой обработки приведены в таблице 4.

Из приведенных данных видно, что как полученные значения констант скоростей, так и их корреляция с по-

Таблица 4

Корреляция величин  $\lg k$  с константами  $\sigma^\circ$ .

$\rho$  - наклон,  $\lg k_0$  - отрезок ординаты,

$r$  - корреляционный коэффициент,

$s$  - средне-квадратичное отклонение.

Темпера- тура $^\circ\text{C}$	$\rho$	$-\lg k_0$ выч.	$r$	$s$
40	1,726 ( $\pm 0,039$ )	3,279 ( $\pm 0,008$ )	0,9976	0,026
50	1,715 ( $\pm 0,029$ )	2,940 ( $\pm 0,007$ )	0,9989	0,019
60	1,690 ( $\pm 0,042$ )	2,620 ( $\pm 0,007$ )	0,9979	0,028

стоянными  $\sigma^\circ$ , отличаются высокой точностью. Исходя из этого и учитывая достаточно большое значение  $\rho$ , можно заключить, что выбранная нами реакционная серия действительно подходит для принятия в качестве стандартной в целях уточнения шкалы постоянных  $\sigma^\circ$ . При этом мы исходим из предположения, что отклонения в случае заместителей м- $\text{NO}_2$  и п- $\text{NO}_2$  вызваны неточностью величин  $\sigma^\circ$ , приведенных Тафтом, а не связаны с какими-либо осложнениями другого порядка.

Уточненные величины  $\sigma^\circ$  могут быть теперь вычислены по формуле

$$\sigma^\circ = \frac{\lg k - \lg k_0}{\rho}$$

Произведя такое вычисление при всех трех температурах (40, 50 и  $60^\circ\text{C}$ ) и находя средние значения, получают значения  $\sigma^\circ$ , приведенные в таблице 5. Как видно, в случае всех заместителей, кроме м- $\text{NO}_2$  и п- $\text{NO}_2$ , уточненные значения  $\sigma^\circ$  совпадают как с Тафтовскими  $\sigma^\circ$ , так и  $\sigma$  для мета-заместителей в пределах точности последних.

Что же касается м- $\text{NO}_2$  и п- $\text{NO}_2$ , то принятие новых значений  $\sigma^\circ$  для этих заместителей нуждается в дополни-



Таблица 5

## Уточненные значения постоянных

Замести- тел X в $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$ $\text{SO}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{X}$	$\sigma^\circ$	$\sigma^\circ$ по Тафту <sup>3</sup>	$\sigma^{17}$
m-Cl	+0,385 ( $\pm 0,0035$ )	+0,37 ( $\pm 0,03$ )	+0,373 ( $\pm 0,02$ )
m-NH <sub>2</sub>	-0,134 ( $\pm 0,0012$ )	-0,14 ( $\pm 0,03$ )	-0,16 ( $\pm 0,1$ )
m-CH <sub>3</sub> O	+0,118 ( $\pm 0,005$ )	+0,13 ( $\pm 0,03$ )	+0,115 ( $\pm 0,02$ )
m-CH <sub>3</sub>	-0,076 ( $\pm 0,0066$ )	-0,07 ( $\pm 0,03$ )	-0,069 ( $\pm 0,02$ )
p-Cl	+0,267 ( $\pm 0,001$ )	+0,27 ( $\pm 0,03$ )	
p-NH <sub>2</sub>	-0,371 ( $\pm 0,005$ )	-0,38 ( $\pm 0,03$ )	
p-CH <sub>3</sub> O	-0,141 ( $\pm 0,002$ )	-0,12 ( $\pm 0,03$ )	
p-CH <sub>3</sub>	-0,138 ( $\pm 0,008$ )	-0,15 ( $\pm 0,03$ )	
m-NO <sub>2</sub>	+0,816 ( $\pm 0,01$ )	+0,70 ( $\pm 0,03$ )	+0,710 ( $\pm 0,02$ )
p-NO <sub>2</sub>	+0,895 ( $\pm 0,008$ )	+0,82 ( $\pm 0,03$ )	+0,778 ( $\pm 0,02$ )

тельной аргументации. Соответствующий статистический анализ выходит за пределы возможного в настоящей работе. Однако представляет интерес сопоставить экспериментальные данные для какой-либо другой реакционной серии с большим значением  $\rho$ , с предложенными в этой работе значениями  $\sigma^\circ$ . В качестве такой серии был выбран щелочный гидролиз этилбензоатов ( $\rho \approx 2,50$ ). На рис.3 приведена зависимость  $\lg k$  для этой реакции от постоянных  $\sigma^\circ$  с использованием значений этих величин, предложенных в настоящей работе и взятых из работы Тафта<sup>3</sup>. Видно, что точки как мета-, так и паранитрогруппы коррелируются лучше с первыми, чем со вторыми или со значениями  $\sigma$  Хамметта. Это подтверждает, что ревизия  $\sigma^\circ$  для этих заместителей является, повидимому, действительно объективной необходимостью.

Рассмотрим теперь на примере изученной реакционной серии проблемы, связанные с так называемым "компенса-

ционным" эффектом или изокинетическим законом. Одним из нас было показано<sup>24</sup>, что в случае строгой приложимости принципа парциальной линейности к свободным энергиям, принимая температуру за один из параметров интенсивности

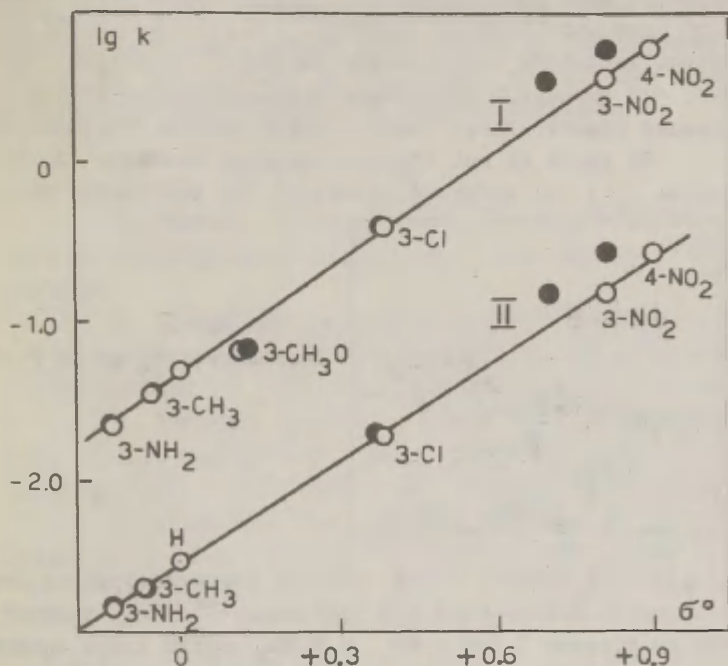


Рис.3

Зависимость  $\lg k$  для щелочного гидролиза этилбензоатов от  $\sigma^\circ$ .

I. В 87,86% этаноле при 30° 18-21.

II. В 50% ацетоне при 25° 22,23.

○ - значения  $\sigma^\circ$  из этой работы.

● - значения  $\sigma^\circ$  по Тафту<sup>3</sup>.

свойства, должна соблюдаться линейная зависимость энтропийного фактора от энтальпийного с наклоном  $\gamma$ . При этом

величина  $\gamma$  должна являться универсальным параметром для каждого данного типа взаимодействия (индукционное напр.), ответственного за изменение свободной энергии реакции или активации. Была даже предпринята попытка вычислить значение  $\gamma$  для индукционного эффекта<sup>25</sup>. С другой стороны в недавнем детальном исследовании Экснера<sup>25</sup> высказано положение, что имеющийся экспериментальный материал не подтверждает существования такого универсального постоянного.

На рис. 4 по оси абсциссы отложены величины  $E$ , по ординате  $\lg A$  из таблицы 3. Очевидно, что получается почти

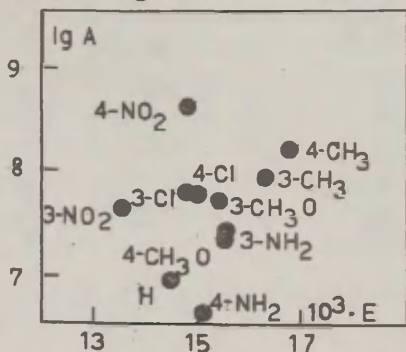


Рис. 4  
Зависимость  $\lg A$  от  $E$ .

беспорядочный разброс точек, что еще раз иллюстрирует бессмысленность такого рода сопоставления<sup>5,26</sup>. Так, крайние точки на графике 2 для  $p$ -NO<sub>2</sub> и  $p$ -NH<sub>2</sub> групп имеют практически совпадающие значения  $E$  (14.800 и 15.100 кал.).

Более надежным методом исследования зависимости между энтропийным и энтальпийным факторами является изучение температурной зависимости  $\rho$  или зависимости между значениями  $\lg k$ , относящихся к разным температурам. Из таблицы 4 видно, что изменения  $\rho$  с температурой находят в пределах точности, с которой нам известно его значение. Обработав линейную зависимость  $\lg k_{40^\circ}$  от  $\lg k_{60^\circ}$  методом наименьших квадратов, для наклона соответствующей прямой получается значение  $\alpha = 0,957 \pm 0,016$ , что в пределах ошибки неотличимо от соответствующего отношения  $T_I/T_2$

абсолютных температур, равного 0,940. Легко показать, что при  $\alpha = T_1/T_2 \quad \gamma = 0$ .

Таким образом, в пределах достигнутой точности измерений (соответствующей 1-3% от величины константы скорости), исследуемая реакционная серия должна быть признана изоэнтропической в смысле зависимости свободной энергии активации от строения, определяемой практически всецело соответствующими изменениями энергии активации.

## В ы в о д ы

1. Измерены константы скорости щелочного гидролиза II арилпаратолуолсульфонатов в воде при трех температурах.

2. Предложено принять эту реакционную серию в качестве нового стандарта для определения величин индукционных постоянных  $\sigma^\circ$  для замещенных фенилов.

3. Уточнены значения  $\sigma^\circ$  для 4-х заместителей в мета- и пара-положениях и предложены новые значения  $\sigma^\circ$  для нитрогруппы как в мета-, так и пара-положениях.

4. Показано, что изученная реакционная серия является в пределах точности измерений, изоэнтропической.

## Л и т е р а т у р а

1. R.W.Taft, Jr., S.Ehreson, I.C.Lewis, R.E.Glick, J.Am. Chem. Soc., 81, 5352 (1959).

2. R.W.Taft, Jr., I.C.Lewis, J.Am.Chem.Soc., 81, 5343 (1959).

3. R.W.Taft, Jr., J.Phys.Chem., 64, 1805 (1960).

4. В.А.Палы, Успехи химии, 30, 1069 (1961).

5. В.А.Палы, Р.В.Визгер, Докл.Акад.Наук СССР, 142, 1091 (1962).

6. Ч.Сънтер, Химия органических соединений серы, ч.П, 337 ИЛ, (1951).

7. F.Bell, J.Chem.Soc., 1930, 1981.
8. K.Otto, Ber., 19, 1832 (1886).
9. L.H.Amudsen, C.B.Follard, J.Am.Chem.Soc., 57, 2535 (1935).
10. E.Bamberger, A.Rising, Ber., 34, 241 (1901).
11. F.Reverdin, P.Crépieux, Ber., 34, 2996 (1901).
12. P.Reverdin, P.Crépieux, Bull.soc.chim., (3) 27, 745 (1902).
13. P.Reverdin, P.Crépeux, Bull.soc.chim., (3) 25, 2044 (1901).
14. C.A.Bunton, Frei, J.Chem.Soc., 1951, 1872.
15. P.В.Визгерт, Е.К.Савчук, ЖОХ, 26, 2268 (1956).
16. J.F.Bunnett, J.U.Bassett, Jr., J.Am.Chem.Soc., 81,  
2104 (1959).
17. D.H.McDaniel, H.C.Brown, J.Org.Chem., 23, 420 (1958).
18. K.Kindler, Ann., 450, I (1926).
19. K.Kindler, Ann., 452, 90 (1927).
20. K.Kindler, Ann., 464, 278 (1928).
21. K.Kindler, Ber., 69 B, 2792 (1936).
22. E.Tommila, C.H.Hinshelwood, J.Chem.Soc., 1938, 1801.
23. E.Tommila, Ann.Acad.Sci.Fenn. A LVII, 13 (1941).
24. В.А.Пальм, настоящий сборник, I, вып.I, 7.
25. А.И.Тальвик, В.О.Пихл, А.Э.Мей, Труды конфер. по пробл.  
применения корреляционных уравнений в орг.хи-  
мии, т.I, стр.102, Тарту 1962 .
26. O.Exner, Coll.Czech.Chem.Comm., 22, 1094 (1964).

The Investigation of the Kinetics of the Alkaline  
Hydrolysis of Substituted Phenyl Esters of para-Toluene  
Sulphonic Acid

I The Precise Estimation of the Induction Constants  $G^\circ$ .

V.M. Maremäe, V.A. Palm

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 16, 1964

S u m m a r y

The Tafts induction constants  $G^\circ$  for substituted phenyls were introduced<sup>1-3</sup> using the experimental data for four reaction series with comparatively low values of  $\rho$ . It was shown previously<sup>5</sup> that the alkaline hydrolysis of substituted phenylbenzenesulphonates in aqueous dioxane is a subject of a quite precise correlation with  $G^\circ$  values ( $\rho = 2.73$ ).

In this investigation the precise measurements of the kinetics of the alkaline hydrolysis of substituted phenyl tosylates were carried out.

E x p e r i m e n t a l

The substituted phenyltosylates represented in Table I were prepared (their m.p. are given in the third column).

The spectrophotometric technique for the rate measurements was used. For each ester the measurements were carried out by 3 temperatures and different concentrations of NaOH. The wavelengths and ranges of NaOH concentrations used are listed in Table 2.

The pseudounimolecular constants obtained were proportional to the concentration of the alkali (see Fig. I,



m-NO<sub>2</sub> at 50°C). So the bimolecular rate constants  $k$  could be calculated from the slopes obtained. The values of  $k$  (1.mole<sup>-1</sup>.sec<sup>-1</sup>) and activation parameters are presented in Table 3.

### D i s c u s s i o n

The S<sub>N</sub>2 mechanism is assumed.

The plots of  $\lg k$  versus  $\sigma^\circ$  are linear (see Fig.2 for 50°C). The excellent correlation for all substituents excluding m-NO<sub>2</sub> and p-NO<sub>2</sub> is obtained. The points for last ones were omitted by least square treatment which led to the results presented in Table 4 (columns: temperature, slope, intercept, correlation coefficient and mean deviation). Counting the precision of  $k$  values obtained and the excellent correlation mentioned it was supposed the deviations for metha- and para- NO<sub>2</sub>-group are borne out by the incorrectnesses of the  $\sigma^\circ$  values used.

The comparatively high value of  $\rho$  and the precision of data attained leads us to the suggestion of accepting this reaction series as a new standard for estimating the  $\sigma^\circ$  values. The new  $\sigma^\circ$  values were calculated by the eq.(1) using the experimental values of  $\lg k$ , the  $\lg k_0$  calc. and  $\rho$  values from Table 4. The mean values of  $\bar{\sigma}^\circ$  from the data at three temperatures were calculated and listed in Table 5 in comparison with Tafts  $\sigma^\circ$  values and Hammetts  $\sigma^\circ$  for metha-substituents.

The correction of  $\sigma^\circ$  values for m-NO<sub>2</sub> and p-NO<sub>2</sub> requires additional support. The relevant statistical analysis could not be performed in this paper. But what is easy to do is the comparison of the correlation with  $\bar{\sigma}^\circ$  and  $\sigma^\circ$  values respectively for some reaction series with high value of  $\rho$ . In Fig.3 the plots of  $\lg k$  values for the alkaline hydrolysis of substituted ethylbenzoates in 87.86% ethanol at 30°C(I) and in 50% acetone at 25°C (II) vs. our  $\bar{\sigma}^\circ$  (circles) and vs.  $\sigma^\circ$  Tafts (filled circles)

are represented. It is obvious that at least in case of these reaction series ( $\rho \approx 2.5$ ) the points m-NO<sub>2</sub> and p-NO<sub>2</sub> could be better correlated with the  $\bar{\sigma}^\circ$  values, suggested in this paper.

It would be interesting to consider whether the linear enthalpy-entropy relationship is obeyed in the case of reaction series under consideration. The plot of  $\lg A$  vs.  $E$  is scattering (Fig.4) and illustrates once more the useless of such plots<sup>5,25,26</sup>. The slope of the least square regression line of the plot  $\lg k_{40}$  vs.  $\lg k_{60}$  equals  $\alpha = 0.957 \pm 0.016$ , e.g. it is indistinguishable from the ratio of the absolute temperatures considered  $T_1/T_2 = 0.940$ . So it can be concluded that the reaction series examined should be considered as isoentropic, e.g. all the changes in reactivity are borne out by the changes in the activation enthalpy.

# ВЛИЯНИЕ ДИЭТИЛОВОГО ЭФИРА НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ БУТИЛ- ЛИТИЯ С БУТИЛБРОМИДОМ

Е.А.Коврижных, В.М.Басманова, А.И.Шатенштейн

Физико-химический Институт им.Л.Я.Карпова,  
Москва

Поступило 6 июня 1964 г.

Известно, что реакция бутиллития ( $\text{BuLi}$ ) с алкилбромидом в инертном растворителе, например, в бензоле или гексане, идет очень медленно. На этом основан метод определения количества аддукта, образующегося при реакции  $\text{I, I-дифенилэтилена}$  с  $\text{BuLi}$  в бензоле, который предложил  $\text{K. Ziegler}^{1)}$ . Аддукт реагирует с бутилбромидом ( $\text{BuBr}$ ) значительно быстрее, чем  $\text{BuLi}$ , поэтому добавление избытка  $\text{BuBr}$  к пробе реакционной смеси и параллельное проведение (после гидролиза пробы) аргентометрического и ацидиметрического титрований позволяет найти содержание аддукта.

При исследовании влияния добавок ряда электронодонорных веществ, и в том числе этилового эфира ( $\text{Et}_2\text{O}$ ), на скорость реакции присоединения  $\text{BuLi}$  к  $\text{I, I-дифенилэтилену}$  в бензольном растворе мы попытались определять содержание аддукта указанным методом и пришли к выводу, что в данном случае он не дает надежных результатов. Мы объяснили это тем, что электронодонорные добавки, даже при малых их количествах, сильно ускоряют реакцию  $\text{BuBr}$  с  $\text{BuLi}$ , следствием чего является неопределенность в оценке концентрации образовавшегося аддукта. Подтверждение такого вывода мы нашли в кратком сообщении, которое к тому времени опубликовали  $\text{J. F. Baetham}$  и  $\text{G. W. Gibson}^{2)}$ , обнаружившие сильное ускорение реакции  $\text{BuLi}$  с  $\text{I-бромоктаном}$  при добавлении  $\text{Et}_2\text{O}$  к гексановому раствору.

В настоящей статье мы излагаем результаты исследования влияния добавок  $\text{Et}_2\text{O}$  на скорость реакции  $\text{BuLi}$  с  $\text{BuBr}$  в гексане.

## Экспериментальная часть

Работа со щелочноорганическими соединениями, тем более, с целью получения кинетических данных с разбавленными растворами, предъявляет высокие требования к чистоте реактивов и к методике проведения опытов.

Гексан и эфир неоднократно кипятили и перегоняли сперва над  $P_2O_5$ , а затем над натрием и хранили в атмосфере аргона над натриевой проволокой. Непосредственно перед использованием гексан и эфир дополнительно перегоняли над  $LiAlH_4$ . Бромистый и хлористый бутил очищали фракционированной перегонкой и хранили над плавленым  $CaCl_2$ . Бутиллитий синтезировали в гексане по способу К.А.Кочешкова и Т.В.Талалаевой<sup>3)</sup>. Обычно получали примерно 1 мол. раствор

$BuLi$ . Содержание в нем органически связанного лития составляло не менее 90% от общей щелочности. Перед опытом раствор  $BuLi$  разбавляли сухим гексаном до нужной концентрации. При этом заметного увеличения содержания продуктов разложения  $BuLi$  не происходило. Растворы анализировали по способу Гильмана, причем применяли эфир, очищенный, как указано выше. Все операции с растворами  $BuLi$  проводили в атмосфере аргона, очищенного от кислорода и влаги. Пробы растворов  $BuLi$ , нужные количества гексана, эфира и  $BuBr$  отбирали с помощью шприца.

Постановка опытов состояла в следующем. В специальной ампуле емкостью около 130 мл приготавливали раствор  $BuLi$  заданной концентрации. Его анализировали на содержание свободной и органически связанной щелочности, после чего равные количества раствора переносили шприцом в реакционные ампулы, заполненные аргоном. В ампулы заранее помещали навески  $BuBr$  и эфира, запаиваемые в тонкостенные ампулки. После вливания в реакционную ампулу раствора  $BuLi$ , ампулу запаивали и термостатировали при  $25^\circ$ . Затем разбивали ампулки с навесками  $BuBr$  и эфира и отмечали время начала реакции. Спустя заданное время гидролизovali реакционную смесь и по результату ацидиметрического титрования находили

изменение титра общей щелочности и эквивалентное изменение титра  $\text{BuLi}$  .

В отличие от работы<sup>2)</sup>, в которой концентрация эфира составляла 3–50%, в наших опытах охвачен лишь узкий диапазон его концентраций от 0,02 до 2%. Кроме того, мы работали с раствором  $\text{BuLi}$  , примерно, в два раза меньшей концентрации, чем наиболее разбавленный раствор, с которым имели дело американские авторы. В их сообщении нет указаний о варьировании концентрации октилбромида. Мы же провели две серии опытов, в которых концентрацию  $\text{BuLi}$  поддерживали одинаковой (0,18–0,19 мол/кг), тогда как концентрацию  $\text{BuBr}$  во второй серии взяли в три раза большую, чем в первой серии (около 0,75 и 0,25 мол/кг).

Проверка показала, что в условиях опытов можно пренебречь необратимой реакцией между  $\text{Et}_2\text{O}$  и  $\text{BuLi}$  , о которой см.<sup>4</sup> .

#### Результаты и их обсуждение

Результаты кинетических опытов представлены в табл. I. В квадратных скобках указаны начальные концентрации реагентов, выраженные в мол/кг. Приводим также кривые, выражающие зависимость изменения титра  $\text{BuLi}$  от продолжительности реакции (рис. I и 2). Даже незначительные добавки эфира резко ускоряют реакцию. Например, константа скорости растет в два раза по сравнению с константой скорости реакции в гексане без добавки эфира уже при его концентрации, равной 0,0027 мол/кг и увеличивается почти на два порядка при концентрации эфира, равной 0,1 мол/кг. Поскольку опыты выполнены при двух концентрациях  $\text{BuBr}$  , можно также проследить влияние концентрации последнего на скорость реакции, сравнивая  $v_0$  для опытов с разными  $\text{BuBr}$  , но близкими по величине добавками эфира.  $v_0$  – начальная скорость реакции, которую определяли графически.

Константы скорости второго порядка ( $k$ ) вычисляли по уравнению<sup>2)</sup>

Таблица I

Изменение скорости реакции  $\text{BuLi}$  с  $\text{BuBr}$   
при добавлении  $\text{Et}_2\text{O}$  при  $25^\circ\text{C}$

№	$[\text{BuLi}]_0$	$[\text{BuBr}]_0$	$[\text{Et}_2\text{O}]$	$\frac{[\text{Et}_2\text{O}]}{[\text{BuLi}]_0}$	$v_0 \times 10^3$	k
				(г)	$\frac{\text{мол}}{\text{кг. час}}$	$\frac{\text{кг}}{\text{моль. час}}$
I	0,187	0,255	-	-	0,40	0,008
2	0,187	0,255	0,0027	0,014	0,75	0,016
3	0,187	0,255	0,0080	0,043	2,2	0,046
4	0,190	0,240	0,026	0,135	7,3	0,16
5	0,190	0,240	0,032	0,17	9,0	0,20
6	0,185	0,250	0,052	0,28	16,5	0,36
7	0,180	0,250	0,125	0,70	31	0,70
8	0,180	0,275	0,162	0,90	40	0,80
9	0,180	0,250	0,230	1,30	41	0,90
10	0,180	0,275	0,330	1,85	52	1,05
11	0,165	0,710	-	-	0,83	0,007
12	0,165	0,705	0,0035	0,020	2,8	0,024
13	0,188	0,740	0,012	0,065	8,5	0,060
14	0,188	0,720	0,019	0,100	13,5	0,100
15	0,192	0,755	0,054	0,28	49	0,34
16	0,185	0,820	0,072	0,40	73	0,48
17	0,188	0,820	0,093	0,50	96	0,62
18	0,192	0,740	0,110	0,57	96	0,67
19	0,185	0,745	0,153	0,83	113	0,82
20	0,185	0,745	0,206	1,10	130	0,95



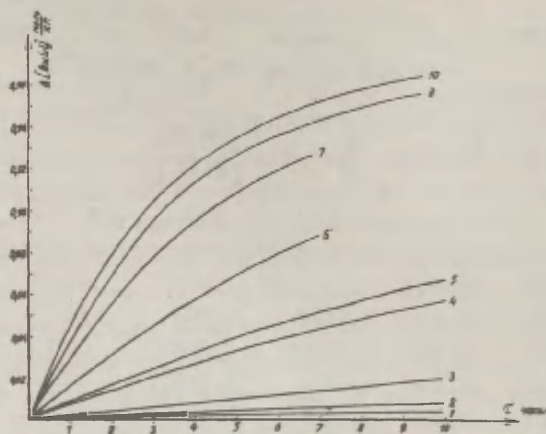


Рис.1. Зависимость изменения титра  $\text{BuLi}$  от времени при  $[\text{BuBr}] \approx 0,25$  мол/кг. № кривой соответствует № опыта в табл.1.

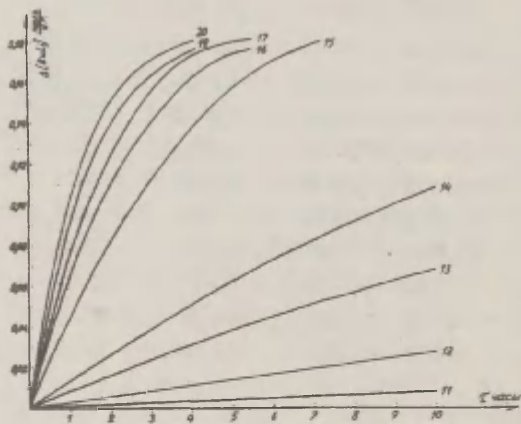


Рис.2. Зависимость изменения титра  $\text{BuLi}$  от времени при  $[\text{BuBr}] \approx 0,75$  мол/кг. № кривой соответствует № опыта в табл.1.

$$v_0 = k [\text{BuLi}]_0 [\text{BuBr}]_0 \quad (1)$$

На рис.3 дан график зависимости  $k$  от отношения начальных концентраций  $[\text{Et}_2\text{O}]$  и  $[\text{BuLi}]$ , ( $[\text{Et}_2\text{O}] / [\text{BuLi}]_0 = r$ ).

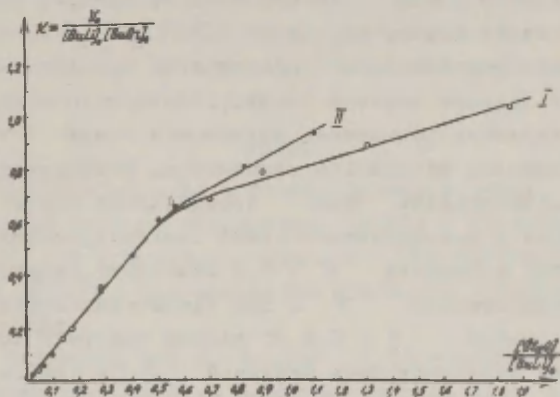


Рис.3. Зависимость константы скорости от отношения  $[\text{Et}_2\text{O}] / [\text{BuLi}]_0$ .

I - опыты с  $[\text{BuBr}]_0 \approx 0,25$  мол/кг.

II - опыты с  $[\text{BuBr}]_0 \approx 0,75$  мол/кг.

Как видно из графика, до величины  $r = 0,5$  зависимость  $k$  от  $r$  выражается прямой линией, причем значения  $k$  для обеих серий опытов ложатся на одну прямую. В области  $r > 0,5$  константа скорости тоже

пропорциональна  $\tau$ , но при увеличении  $\tau$  растет медленнее. При этом существенно отметить, что значения  $k$  в опытах с разными концентрациями  $\text{BuBr}$  находятся на разных прямых и константы скорости увеличиваются с повышением концентрации  $\text{BuBr}$ .

J.F. Eastham и G.W. Gibson наблюдали перегиб кривой  $k=f(\tau)$  при  $\tau = 0,5$  также в случае реакции октилбромида с  $\text{BuLi}$ . Его резкое ускорение, вызванное добавлением эфира (в области  $\tau < 0,5$ ), они объяснили тем, что ассоциаты  $\text{BuLi}$  распадаются на димеры, сольватированные одной молекулой эфира  $(\text{BuLi})_2 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ , образование которых доказано<sup>5)</sup> несколькими независимыми методами. Сольватация катиона литийорганического соединения сопровождается повышением полярности связи  $\text{C-Li}$  и ростом химической активности карбаниона. Кинетически эффективная концентрация  $\text{BuLi}$  определяется долей его превращения в реакционноспособный сольватированный димер и поэтому в области  $\tau < 0,5$  константы скорости реакции пропорциональны  $\tau$ . При увеличении концентрации  $\text{Et}_2\text{O}$  сверх  $\tau = 0,5$  по данным работы<sup>2)</sup> константа скорости перестает быть функцией  $\tau$  и становится пропорциональной концентрации эфира.

Однако рассмотрение обоих графиков работы<sup>2)</sup> совместно наводит на мысль о том, что в интервале значений  $\tau$  от 0,5 до 1,0 существует переходная область между двумя видами зависимости константы скорости (т.е. от  $\tau$  и от  $\text{Et}_2\text{O}$ ). Эта область, по-видимому, еще более растянута в случае реакции  $\text{BuLi}$  с  $\text{BuBr}$ , чем можно объяснить довольно сильный рост скорости реакции с изменением величины  $\tau$  от 0,5 до 2,0.

Американские авторы указывают, что при высоких концентрациях  $\text{Et}_2\text{O}$  кинетические данные хорошо передаются уравнением (I) в интегральной форме вплоть до 90% превращения. То обстоятельство, что, как мы нашли, при  $\tau > 0,5$  порядок реакции по концентрации  $\text{BuBr}$  больше первого и измерения скорости реакции не подчиняются

уравнению второго порядка, свидетельствует о более сложной картине влияния эфира при взаимодействии  $\text{BuLi}$  с  $\text{BuBr}$ , чем при реакции  $\text{BuLi}$  с октилбромидом. Требуется выяснения вопрос, в силу каких причин изменение концентрации  $\text{BuBr}$  неодинаково проявляется в разных областях значений  $r$  и какую роль при этом играет строение алкилбромида. Судя по имеющимся сейчас сведениям, область низких концентраций электронодонорных добавок наиболее проста в кинетическом отношении и мы предполагаем этим воспользоваться для сравнения кинетическим методом сольватирующей способности электронодонорных растворителей по отношению к щелочноорганическим соединениям.

#### Выводы

1. Изучено влияние добавок этилового эфира ( $\text{Et}_2\text{O}$ ) на скорость реакции бутиллития ( $\text{BuLi}$ ) с бутилбромидом ( $\text{BuBr}$ ) при изменении отношения  $[\text{Et}_2\text{O}]/[\text{BuLi}]_0 = r$  от 0,02 до 2,0 и при изменении отношения  $[\text{BuBr}]/[\text{BuLi}]_0$  в три раза.

2. Показано, что в области  $r < 0,5$  добавки эфира резко повышают скорость реакции, которая при  $r = 0,5$  на два порядка выше скорости реакции в гексане без эфира. При  $r < 0,5$  константы скорости второго порядка пропорциональны  $r$  и не зависят от отношения  $[\text{BuBr}]_0/[\text{BuLi}]_0$ .

3. В области  $r > 0,5$  скорость реакции растет при увеличении отношения  $[\text{BuBr}]_0/[\text{BuLi}]_0$ . Такое отклонение кинетики от закономерности реакции второго порядка, судя по данным J.F. Eastham и G.W. Gibson, отсутствует в случае реакции  $\text{BuLi}$  с октилбромидом при значительных концентрациях эфира. Следовательно, характер влияния эфира на кинетику реакции литийалкила с алкилбромидом зависит от строения последнего.

# Литература

1. K.Ziegler, F.Grossmann, H.Kleiner, O.Schäfer,  
Ann. 473, 1 (1929).
2. J.P.Eastham, G.W.Gibson, J. Am. Chem. Soc. 85, 2171 (1963)
3. Т.В.Талалаева, А.Н.Родионов, К.А.Кочешков, Изв. АН СССР,  
ОХН, 1961, 1990.
4. H.Gilman, A.H.Haubein, H.Hartzfeld, J. Org. Chem.  
19, 1034 (1954).
5. Z.K.Cheema, G.W.Gibson, J.P.Eastham, J. Am. Chem. Soc.  
85, 3517 (1963).

The Influence of Diethyl Ether on the Rate of the  
Reaction between Butyllithium and Butylbromide

E.A. Kovrizhnykh, V.M. Basmanova, A.J. Shatenstein  
L.I. Karpov Physicochemical Institute, Moscow

Received, June 16, 1964

S u m m a r y

The influence of the  $\text{Et}_2\text{O}$  added to the reaction mixture on the rate of the reaction of  $\text{BuLi}$  with  $\text{BuBr}$  was studied. The ratio of  $\text{Et}_2\text{O} / \text{BuLi} = r$  (initial concentrations) was changed in the range from 0,02 to 2,0 and the ratio  $\text{BuBr} / \text{BuLi}$  was changed three times. In Table 1 the initial concentration of  $\text{BuLi}$ ,  $\text{BuBr}$  and  $\text{Et}_2\text{O}$ , the values of  $r$ , initial rate  $v_0$  and the rate constants  $k$  in  $\text{kg.mole}^{-1}.\text{h}^{-1}$  calculated using the eq.(1) are represented. The values of  $v_0$  were determined graphically from the kinetic curves representing the plot of the change of the titre of  $\text{BuLi}$  vs. the time at the initial concentrations of  $\text{BuLi}$  in the range 0,18 - 0,19 mole  $\text{kg}^{-1}$  and the initial concentration of  $\text{BuBr} \sim 0,25$  (curves 1-10) and  $\sim 0,75$  mole  $\text{kg}^{-1}$  (curves 11-20) (see Fig.1 and 2).

In the range  $r < 0,5$  the addition of  $\text{Et}_2\text{O}$  considerably enhances the rate constant. By  $r = 0,5$  it is greater by the two powers of ten comparably with the rate constant in hexane without  $\text{Et}_2\text{O}$  added. In this range the second order rate constants are proportional to  $r$  and do not depend on the ratio  $[\text{BuBr}]_0 / [\text{BuLi}]_0$  (Fig.3). In the range  $r > 0,5$  the reaction rate increases when the ratio  $[\text{BuBr}]_0 / [\text{BuLi}]_0$  is increased (Fig.3). Such a deviation from the second order kinetic law is not presented up to the considerable concentrations of  $\text{Et}_2\text{O}$  in the ca-



se of the reaction between BuLi and n-octyle bromide according to the data of I.F. Eastham and G.W.Gibson<sup>2</sup>. The fact we observed that the kinetic order of the reaction of BuBr at  $r > 0.5$  is higher as unity, testify the more complicated mechanism of the influence of  $\text{Et}_2\text{O}$  in the case of the interaction between BuLi and BuBr as it was discovered in the case of the reaction of BuLi with n-octyle bromide.

# КИНЕТИКА СОЛЬВОЛИЗА ТРЕТИЧНОГО ХЛОРИСТОГО БУТИЛА В СПИРТАХ C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>. ЗАВИСИМОСТЬ ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ ОТ СРЕДЫ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Е.С.Рудаков, Я.А.Кивалин

Новосибирский институт органической химии  
СО АН СССР

Поступило 3 августа 1964г.

До сих пор не найден подход к вопросу о влиянии среды на энергию активации гетеролитических реакций, скорость которых сильно зависит от растворителя. Одна из таких реакций - сольволиз (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCl - изучена наиболее полно. Она протекает по первому порядку во всех средах, в том числе и в газовой фазе. Предполагается, что медленная стадия во всех средах одинакова<sup>1</sup>. Между тем данные по энергетике реакции мало понятны. Энергия активации во всех изученных растворителях<sup>\*</sup> лежит в пределах E<sub>A</sub> = 23 + 26 ккал/моль<sup>2</sup>. Для реакции в газовой фазе E<sub>A</sub><sup>Г</sup> = 41,4 ккал/моль<sup>3</sup>. Согласно кондуктометрическим измерениям Мельвина-Хьюза и сотрудников энергия активации реакции в воде и метиловом спирте снижается с ростом температуры: в случае воды<sup>4</sup>

$$E_A = 76,102 - 0,182 T, \quad (I)$$

в случае метилового спирта<sup>5</sup>

$$E_A = 38,459 - 0,04353 T. \quad (2)$$

Возникают следующие вопросы. Почему E<sub>A</sub> сравнительно мало меняется в широком диапазоне изменения среды. Почему при непрерывном снижении полярности растворителя (от воды

---

\*) Мы рассматриваем здесь реакцию только в индивидуальных растворителях. В двухкомпонентных растворителях возникают специфические осложнения<sup>2,6</sup>.

до газовой фазы) не наблюдается непрерывный переход от  $E_A$  для жидкостей к  $E_A^g$ , что можно было бы ожидать исходя из предположения о единстве механизма<sup>1</sup>. Наконец, насколько общим является вывод о зависимости энергии активации от температуры. Дело в том, что в предыдущих исследованиях по кинетике сольволиза  $(CH_3)_3CCl$  этот эффект не отмечался.

### 1. Экспериментальные результаты

Пытаясь подойти к решению этих вопросов, мы изучили кинетику реакции в н.бутиловом, н.гексильовом и н.октиловом спиртах в широком температурном интервале. Результаты, полученные методом внутреннего титрования (см. ниже), суммированы в табл. 1. Воспроизводимость констант скорости была в пределах 1,5%. Максимальная ошибка 3%. Для сравнения с

Таблица I

Константы скорости сольволиза  $(CH_3)_3CCl$  в спиртах  $C_4, C_6$  и  $C_8$ ,  $k$  в  $сек^{-1}$

н.бутиловый			н.гексильовый		н.октиловый	
$t^{\circ}C$	$k \cdot 10^6$	$\alpha$	$t^{\circ}C$	$k \cdot 10^6$	$t^{\circ}C$	$k \cdot 10^6$
70,0	10,65	—	70,1	5,6	79,95	9,93
80,0	30,2	0,015	90,15	39,4	90,15	24,6
90,1	80,1	0,02	110,0	195	100,05	57,5
100,0	203	0,05	120,15	414	110,0	121,5
110,0	423 <sup>a</sup>	0,05			120,25	255

а. По данным<sup>8</sup>  $k \cdot 10^6 = 670$  при  $110^{\circ}$ . б.  $\alpha$  — коэффициент распределения  $(CH_3)_3CCl$  между газовой фазой и раствором.

литературными данными мы измерили также константы скорости реакции в этиловом спирте при 50 и  $70^{\circ}C$ . Были получены следующие результаты:  $k \cdot 10^6 = 2,70$  при  $50,0^{\circ}$  и 29,9 при  $70,1^{\circ}$ . Эти значения в пределах 1% согласуются с данными, приведенными Уинмтейном и сотр.<sup>2,7</sup>:  $k \cdot 10^6 = 2,72$  при  $50^{\circ}$  и 30,2 при  $70^{\circ}$ . Ранее Палм и сотр.<sup>8</sup> измерили константы скорости в н.бутиловом спирте при 110, 120 и  $130^{\circ}C$ . Мы отмечаем, что полученная нами при  $110^{\circ}$  константа скорости на 50% ниже их значения.

С уменьшением полярности растворителя скорость реакции закономерно снижается: при переходе  $C_2 - C_4$  в 3 раза,  $C_4 - C_6$  в 2 раза,  $C_6 - C_8$  в 1,6 раза. Однако главный результат состоит в том, что для всех изученных спиртов зависимость  $\lg k$  от  $1/T$  оказывается искривленной: наблюдается явное снижение энергии активации с ростом температуры. Этот результат согласуется с наблюдениями Мельвина-Хьюза для воды и метилового спирта и с ходом рассчитанных нами значений  $E_A$  для этилового спирта по данным<sup>2,7,12</sup> (рис.1). Следовательно снижение энергии активации с ростом температуры в реакции сольволиза  $(CH_3)_3CCl$  может рассматриваться, по-видимому, как надежно установленный факт.

На рис.1 показаны значения  $E_A$ , рассчитанные нами по нашим данным через интервалы  $20^\circ$ , по литературным данным, а также по уравнениям (1) и (2). Обращает на себя внимание, что точки для высших спиртов  $C_4 - C_8$  располагаются вблизи одной общей линии и что значения  $E_A$  для воды, этиленгликоля и низших спиртов кажутся смещенными вниз от линии  $C_4 - C_8$ , причем тем больше, чем больше различие в полярности. Это указывает на наличие зависимости энергии активации от полярности среды.

Таким образом, наблюдается два эффекта, а именно: зависимость энергии активации от температуры и зависимость энергии активации от среды, и они требуют объяснения.

## 2. Учет температурной зависимости энергии сольватации

Предполагая, что эти эффекты связаны с температурной зависимостью энергии сольватации, используем для их анализа уравнение<sup>1</sup>

$$RT \ln \frac{k}{k_r} = 2V_1^{1/2} \cdot \Pi \cdot (\Pi_+ - \Pi), \quad (3)$$

где  $k$  и  $k_r$  - константы скорости реакции в данной среде и газовой фазе,  $V_1$  - молярный объем реагента,  $\Pi$  - фактор полярности среды,  $\Pi_1$  - реагента,  $\Pi_+$  - активированного комплекса.

Правая часть (3) представляет разность энергий сольватации молекулы  $(CH_3)_3CCl$  в активированном и основном со-

Обозначения растворителей  
на рис. 1 и 2 и ссылки:

- вода, ур.(1);
- этиленгликоль<sup>10</sup>;
- ▲ метиловый спирт<sup>2,7,12</sup>;
- метиловый спирт, ур.(2);
- этиловый спирт<sup>2,7,12</sup>;
- ▽ н.бутиловый, табл. I;
- ◇ н.гексиловый " " ;
- н.октиловый " " ;
- × формамид<sup>2,7</sup> ;
- ▽ уксусная кислота<sup>2,7</sup> ;
- ^ диметилформамид<sup>13</sup> ;
- газовая фаза, ур. (10).

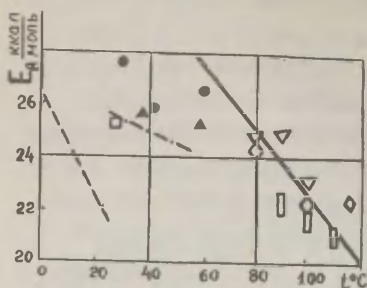
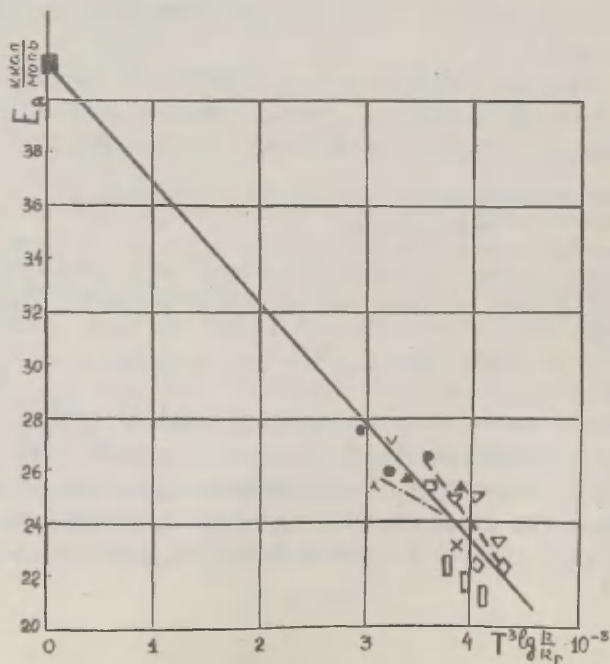


Рис. 1. Значения  $E_A$  для реакции в воде и спиртах. Проведена условная обшая линия  $C_2-C_4$ .

Рис. 2. Зависимость  $E_A$  от  $T^{3/2} \frac{R}{R_p}$  в широком диапазоне изменения среды и температуры.



стояниях. Если энергия сольватации не зависит от  $T$ , то из (3) автоматически следует уравнение типа Аррениуса. В противном случае уравнение (3) должно приводить в зависимости  $E_A$  от  $T$ .

Согласно<sup>9</sup> фактор полярности  $\Pi$  меняется с температурой как  $\epsilon^{1/2}$ , где  $\epsilon$  — работа отключения межмолекулярного взаимодействия в данной жидкости. Зависимость  $\epsilon = \epsilon(T)$  можно установить, используя термодинамическое соотношение

$$\epsilon = E + T \frac{d\epsilon}{dT}, \quad (4)$$

где  $E$  — внутренняя теплота парообразования жидкости, и правильно<sup>9</sup>

$$\epsilon = 0,5 \cdot E, \quad (5)$$

выполняющееся для всех обычных жидкостей. Интегрируя (4) с учетом (5), получаем  $\epsilon = C/T$  или

$$\Pi = \Pi_0 (T/T_0)^{-0,5},$$

где  $\Pi_0$  — полярность жидкости при стандартной температуре  $T_0$ .

Второй множитель в правой части (3)  $2V_1^{\text{ж}}(\Pi_{\text{ж}} - \Pi_1)$  по определению зависит только от свойств реагента. Поэтому уравнение (3) в первом приближении можно представить в виде

$$\ln \frac{k}{k_r} = \Pi_0 \cdot f(T), \quad (7)$$

где  $\Pi_0$  зависит только от свойств растворителя при фиксированной температуре, а  $f(T)$  для данного реагента — только от температуры. Логарифмируя и дифференцируя (7) и принимая во внимание известное соотношение

$$E_A = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (8)$$

получаем

$$\frac{E_A^r - E_A}{T^2 \ln \frac{k}{k_r}} = -2,3R \frac{d \ln f}{dT} = F(T). \quad (9)$$

Формула (9) допускает простую проверку. Левая часть (9), равная  $F(T)$ , рассчитывается по экспериментальным данным. Если сделанные выше предположения о роли сольватации верны,

$F(T)$  должна быть общей для всех растворителей функцией температуры.



### 3. Зависимость энергии активации от температуры и среды

Используя значения  $k_r$ , определенные по формуле<sup>3</sup>:

$$\lg k_r = 12,40 - \frac{41400}{2,503 \cdot T}, \quad E_A^T = 41,40 \text{ ккал/моль} \quad (10)$$

и экспериментальные данные по  $k_i$  и  $E_A$ , мы рассчитали значения  $F$  для всех исследованных растворителей и температур и нашли, что  $F$  действительно представляет общую для всех сред функцию температуры. Зависимость  $F(T)$  имеет простой вид  $F = 4,55 \cdot 10^{-8} T$ . Подставляя этот результат в (9), находим:

$$E_A = 41,40 - 4,55 \cdot 10^{-8} \cdot T^3 \cdot \lg \frac{k}{k_r}. \quad (11)$$

Зависимость  $E_A$  от  $T^3 \lg \frac{k}{k_r}$  показана на рис.2. Получается общая прямая, выходящая на газовую фазу ( $E_A = E_A^T$  при  $k = k_r$ ) и описывающая с точностью  $\pm 2$  ккал/моль все имеющиеся данные по энергиям активации, а также наклоны температурной зависимости для каждого отдельно взятого растворителя. Наряду с гидроксилсодержащими растворителями прямая охватывает и другие среды (формамид, диметилформамид, уксусная кислота), что указывает на общность зависимости.

Наличие двойной зависимости  $E_A = E_A(T, \lg \frac{k}{k_r})$  позволяет понять данные по энергиям активации и, в частности, ответить на вопросы, поставленные выше. Отметим следующие обстоятельства. 1. Проводя реакцию в разных растворителях (при различных значениях  $\lg \frac{k}{k_r}$ ), экспериментаторы работают в различных температурных интервалах. Эти два фактора действуют в противоположные стороны, причем так, что произведение  $T^3 \lg \frac{k}{k_r}$  меняется мало. Именно по этой причине значения  $E_A$  для разных растворителей и температур лежат в очень узкой области (рис.2). Заметим, что выход за пределы этой области в принципе возможен, но связан с большими экспериментальными трудностями. 2. Согласно (11) наклон зависимости  $E_A = E_A(T)$  для разных сред не одинаков. Он тем больше, чем больше  $\lg \frac{k}{k_r}$ . Для воды  $\lg \frac{k}{k_r}$  имеет наибольшее значение (табл.2) и  $E_A$  сильно зависит от температуры. Этот эффект и наблюдал Мельвин-Хьюз. В случае других растворителей  $\lg \frac{k}{k_r}$  значительно меньше, и зависимость

$E_A$  от  $T$  трудно наблюдать. 3. Поскольку в газе молекулы не сольватированы,  $E_A^T$ , очевидно не должно зависеть от  $T$ . Это обстоятельство было использовано выше при экстраполяции уравнения (10), полученного при высоких температурах, на низкие температуры. 4. Наиболее важной особенностью уравнения (11) является то, что оно передает непрерывность перехода от реакции в растворителях к реакции в газовой фазе. Здесь мы возвращаемся к известной идее Ван-дер-Ваальса, но уже на уровне кинетики. 5. Отметим, наконец, что уравнение (11) при фиксированной температуре выражает линейный компенсационный эффект. Это означает, что причина КЭФ при вариации среды связана с зависимостью энергии сольватации от температуры.

Таким образом, учет зависимости энергии сольватации от температуры позволяет подойти к объяснению ряда тонких закономерностей в кинетике сольволиза  $(CH_3)_3CCl$ .

Интегрирование (11) приводит к следующей зависимости от  $T$ :

$$\lg \lg \frac{k}{k_r} = A - 0,2163 \cdot 10^{-5} \cdot T^2. \quad (12)$$

В табл. 2 приведены рассчитанные по литературным и нашим данным средние значения параметров  $A$  для воды и спиртов, а также вычисленные значения  $\lg k$  и  $E_A$  при  $25^\circ$ .

Таблица 2.

Значения параметров  $A$  для воды и спиртов.

Жидкость	Данные	A	$-\lg k, 25^\circ$		$E_A, 25^\circ$ ккал/моль
			расч.	изм.	
вода	4	$1,4067 \pm 0,0004$	1,55	1,535	21,6
метиловый спирт	2,7,12	$1,2651 \pm 0,0010$	6,12	6,12	27,1
метиловый спирт	5	$1,2660 \pm 0,0008$	6,09	6,06	27,1
этиловый спирт	2,7,12	$1,2284 \pm 0,0007$	7,07	7,07	28,3
н.бутиловый "	табл.1	$1,2103 \pm 0,0013$	7,52	-	28,8
н.гексиловый "	табл.1	$1,1934 \pm 0,0007$	7,91	-	29,3
н.октиловый "	табл.1	$1,1819 \pm 0,0013$	8,18	-	29,6

#### 4. Методика

Установлено, что описанный ранее метод внутреннего титрования <sup>10</sup> применим для изучения кинетики реакции в спиртах при высоких температурах. Реакция проводилась в ячейке на 40 мл, соединенной на шлифе с пипеткой на 2 мл и ценой деления 0,01 мл. Пипетка имела тефлоновый винтовой поршень для дозировки щелочи и рубашку для термостатирования. Ячейка крепилась над магнитной мешалкой в специальном отсеке масляного термостата с окном для наблюдения за окраской раствора. Щелочь готовилась растворением натрия в соответствующем спирте и добавлялась так, чтобы среда была слабо щелочной все время, за исключением моментов измерения (индикатор-бромтимоловый голубой). Благодаря непрерывному связыванию HCl полностью исключалось хлорирование спирта и кинетика могла изучаться до 100% превращения. Реакция проводилась при максимальном заполнении ячейки, чтобы исключить эффекты распределения реагента между раствором и газом. В случае бутилового спирта опыты ставились при разных объемах раствора, что позволило оценить по методу <sup>10</sup> коэффициенты распределения реагента  $\alpha = C_r/C_{ж}$  (табл.1). Начальная концентрация  $(CH_3)_3CCl$  была 0,01-0,03м/л. Температура поддерживалась с точностью  $\pm 0,02^\circ$ . Расчет выполнялся дифференциальным методом <sup>11</sup>. На всем протяжении опыта кроме небольшого начального участка скорость реакции линейно падала с глубиной превращения. Кинетические прямые были такими же, как показанные в <sup>10,11</sup>. Трет.хлористый бутил очищен ректификацией:  $t_{кип.} = 50,45 \pm 0,05^\circ$ ,  $n_D^{20} = 1,3854$ , основного вещества 99,8 $\pm$ 0,1%. Спирты обезвоживались и многократно перегонялись на колонке. Октиловый спирт перегонялся под вакуумом. Ход очистки контролировался с помощью газо-жидкостной хроматографии. Содержание воды во всех спиртах менее 0,02%. Плотность спиртов:  $C_2 = 0,78932$  ( $20^\circ$ ),  $C_4 = 0,80578$  ( $25^\circ$ ),  $C_6 = 0,81795$  ( $20^\circ$ ). Точка замерзания  $C_8 = -15,4^\circ$ .

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, 3, 18 (1962).
2. S. Winstein, A.H. Fainberg, Jour. Am. Chem. Soc., 79, 5937 (1957).
3. D.H.R. Barton, P.F. Onyon, Trans. Far. Soc., 45, 725 (1949).
4. E.A. Moelwin-Hughes, Jour. Chem. Soc., 1961, 1517.
5. J. Biordi, E.A. Moelwin-Hughes, Jour. Chem. Soc., 1962, 4291.
6. E. McC. Arnett, P. McC. Duggleby, J.J. Burke, J. Am. Chem. Soc. 85, 2770 (1956).
7. A.H. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 78, 2770 (1956).
8. А.О. Кыргесаар, В.Г. Тимотхеус, В.А. Палы, Сборник: корреляционные уравнения в органической химии, том 1, Тарту, 1962, стр. 265.
9. Е.С.Рудаков. Сборник: корреляционные уровнения в органической химии, том I, Тарту, 1962, стр. 246.
10. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, I, 528 (1960).
11. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, I, 177 (1960).
12. E. Grunwald, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc., 70, 846 (1948).
13. S.D. Ross, M.M. Labes, J. Am. Chem. Soc., 79, 4155 (1957).

The Kinetics of the Solvolysis of t-Butyl Chloride in Alcohols  $C_4-C_8$ . Dependence of Energy of Activation on Medium and Temperature

E.S. Rudakov, Y.A. Kivalin

Institute of Organic Chemistry, Novosibirsk

Received August 3, 1964

S u m m a r y

The rates of solvolysis of t-butyl chloride in n.butyl, n.hexyl and n.octyl alcohols have been measured in a large temperature range with an internal titrimetric method<sup>10</sup> (Table 1). The results have been reproduced within 1.5%. The estimated error in rate constant is 3%. In order to compare the data obtained by our method with those given in literature the rate constants in ethyl alcohol have been measured at 50 and 70°C and found to agree with the results of Winstein<sup>2,7</sup> within 1%.

It has been found that the equation of Arrhenius is not obeyed in all cases. The energy of activation decreases as the temperature is raised. This result agrees with the data of Moelwyn-Hughes on the hydrolysis and methanolyses of t-butyl chloride<sup>4,5</sup>.

All available values of the energy of activation  $E_A$  in water and alcohols are summarized in Fig.1. We note first that the alcohols  $C_4-C_8$  are found approximately on the common straight line, and secondly that water, ethyleneglycol and the alcohols  $C_1$  and  $C_2$  decline in proportion to the difference in polarity. This shows the existence of a relationship between  $E_A$  and the polarity of the medium.

Assuming that these effects (the dependence of  $E_A$  on T and medium) are connected with the temperature de-



pendence of the energy of solvation, we applied to their analysis equation (II), expressing the effects of medium and temperature on the energy of activation. The dependence of  $E_A$  on  $T^3 \lg \frac{k}{k_F}$ , where  $k$  and  $k_F$  are respectively rate constants in given solvent and gaseous phase, is presented in Fig. 2.

We receive the only common straight line expressing all experimental data on energy of activation within  $\pm 2$  Cal/mole including the gaseous phase ( $E_A \rightarrow E_A^F$  when  $k \rightarrow k_F$ ). The existence of this relationship proves our earlier assumption<sup>I</sup> of the identity of the rate-determining step of reaction in polar media and gaseous phase.

By integrating eqn (II) we obtain the relation (I2) between  $k$ ,  $k_F$ ,  $T$  and medium. Table 2 presents calculated values of constant  $A$  in water and alcohols and extrapolated values of  $\lg k$  and  $E_A$  at  $25^\circ\text{C}$ .



## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ

### IV. К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ СОЛЬВОЛИЗА ТРЕТ.- $C_4H_9Cl$ В СВЯЗИ С НАЛИЧИЕМ ЭЛЕКТРОФИЛЬНОГО КАТАЛИЗА

И.А.Коппель, А.О.Кыргесаар, В.А.Пальм

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 5 сентября 1964 г.

В одном из предыдущих сообщений<sup>I</sup> этой серии<sup>I-3</sup> было установлено, что константа скорости сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в смесях спирты-бензол и спирты-нитробензол зависят линейно от предложенной в указанной работе меры полярности,  $Z$ , если рассматривать смеси, где молярная доля спирта  $N \geq 0,35$ . В области же более низких концентраций спиртов результаты обработки полученных экспериментальных данных говорят за то, что там становится существенным влияние ещё какого-то дополнительного фактора, повидимому, специфической электрофильной сольватации трет.- $C_4H_9Cl$ . Количественный учет влияния этого фактора был осуществлен формально путем введения соответствующей концентрационной функции<sup>I,2</sup>. Исходя из логики приложения принципа парциальной линейности (ППЛ), концентрационные функции могут служить хорошим средством количественного учета зависимости интенсивности специфической сольватации, но только при условии сохранения характера сольватации, то есть практического отсутствия равновесия между сольватированными и несольватированными частицами. В данном случае это условие заведомо не выполняется, по-

скольку, в случае чистого бензола или нитробензола в качестве растворителя, специфическая сольватация спиртом в принципе невозможна. В связи с этим существует необходимость исследовать более подробно сущность тех процессов, которые имеют место в случае реакции сольволиза в "инертных" растворителях с относительно небольшими добавками гидроксисодержащих соединений.

Здесь уместно напомнить, что указанная проблема является частью более общего вопроса о механизме сольватации в случае бинарных растворителей. По отношению к сольволизу трет.-  $C_4H_9Cl$  последние могут быть разбиты на два обособленных класса. В случае первого из них величина  $lg k$ , где  $k$  — константа скорости сольволиза, зависит линейно от молярной доли одного (любого) из компонентов растворителя, что является свидетельством наличия только одного механизма взаимодействия реагента (активированного комплекса) с растворителем, общего для обоих компонентов<sup>2</sup>. Такое положение реализуется в системе бензол-нитробензол<sup>1</sup>. Любопытно отметить, что аналогичное положение имеет место, по меньшей мере приближенно, и в случае некоторых более сложных систем: вода-метанол<sup>4</sup>,  $CH_3COOH - HCOOH$ <sup>5</sup> и диоксан —  $HCOOH$ <sup>5</sup>.

Отсутствие указанной линейности свидетельствует о более сложной картине взаимодействия реагента (активированного комплекса) со смешанным растворителем. Кроме отмеченных смесей бензола или нитробензола со спиртами это наблюдается также и в случае систем  $HCOOH - вода$ <sup>5</sup>, этанол-вода<sup>5</sup>, ацетон-вода<sup>5</sup>, нитробензол-фенол<sup>6</sup> и т.д.

Кроме указанных в работе<sup>1</sup> имеется ещё ряд фактов, говорящих в пользу существования электрофильного катализа реакции сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  или трет.-  $C_4H_9Br$  в таких не содержащих гидроксила растворителях, как нитрометан, нитробензол, бензол и ацетон, хотя в полярных гидроксисодержащих средах кислотный катализ не имеет места<sup>7</sup>. Каталитической активностью обладают спирты и фенолы<sup>8</sup>, карбо-

новые кислоты<sup>I4</sup>, молекулярный  $\text{HCl}$ <sup>9</sup>, а также хлориды ряда металлов<sup>10</sup>, являющиеся апротонными кислотами. Электрофильный катализ сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  имеет место также в смеси  $\text{CH}_3\text{COOH}-\text{CCl}_4$  (1:3 по объему) в случае добавок фенолов и спиртов, а также негидроксидосодержащих соединений, способных нарушать ассоциацию молекул уксусной кислоты<sup>11</sup>. Несомненно интересным фактом является намного большая каталитическая активность п-нитрофенола по сравнению с о-нитрофенолом, в случае сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$ <sup>11</sup>.

Указанные выше факты электрофильного катализа трактуются в цитированной литературе с точки зрения участия одной или нескольких молекул электрофильного катализатора в лимитирующем акте реакции, то есть, реакции типа  $\text{S}_{\text{N}}1$  рассматриваются как би- или полимолекулярные. И действительно, полученный в этих работах экспериментальный материал как бы "само-собой" направляет исследовательскую мысль именно в этом направлении.

С другой стороны ряд фактов и закономерностей укладываются в рамки представлений, согласно которым реакции  $\text{S}_{\text{N}}1$  являются истинно-мономолекулярными и изменения состава или характера среды влияют на их скорость только благодаря изменению некоторого общего свойства среды, рассматриваемого в качестве континуума. Это свойство, ответственное за неспецифическую сольватацию реагента и активированного комплекса, именуется полярностью или ионизирующей силой растворителя.

Указанные две концепции развиваются параллельно уже в течение почти трех десятилетий, находясь в постоянном конфликте друг с другом. Временами казалось, что более правильной является то одна, то другая из них, однако окончательное общее решение проблемы не достигнуто по сегодняшний день.

Настоящее исследование предпринято с целью уточнения механизма сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  с одновременным привлечением экспериментальных данных, говорящих в пользу

как одной, так и другой вышеприведенной концепции. Нам кажется, что необходимо стремиться к построению такой теории, которая позволила бы объяснить всё разнообразие экспериментальных данных, включая и "крайние области" (малые и большие концентрации гидроксисодержащих компонентов растворителя), с единой точки зрения. Чтобы предпринять некоторые поиски в этом направлении оказалось необходимым накопить дополнительный экспериментальный материал. Поэтому нами была измерена скорость сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в системах бензол-этанол, нитробензол-этанол и нитробензол-метанол при малых добавках спирта, в нитробензоле с малыми добавками о- и п-нитрофенола, в нитробензоле и в нитробензоле с малым содержанием этанола при различных концентрациях трет.- $C_4H_9Cl$ .

#### Полученные экспериментальные данные

Измеренные нами значения констант скоростей сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  приведены в таблицах I - 7 и на рисунках 1 - 7.

Таблица I

Константы скорости  $k$  сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в нитробензоле с различными добавками этанола в присутствии пиридина. Концентрация трет.- $C_4H_9Cl \sim 0,1$  моль/л, при  $70^\circ C$  - от 0,02 до 0,1 моль/л.

$[C_2H_5OH] \times 10^2$ моль/л	$k \times 10^8, \text{сек}^{-1}$		Другие температуры
	$70^\circ C$ *	$120^\circ C$ **	
0,00	6,40***	870***	6300( $140^\circ$ )
3,46	6,95	-	-
8,0	9,50	2040	-
12,1	12,4	-	-
16,0	12,6	2290	398( $100^\circ$ ) 21800( $150^\circ$ )

$[C_2H_5OH] \times 10^2$ моль/л	$k \times 10^8, \text{сек}^{-1}$		Другие темпера- туры
	70°C	120°C	
18,5	14,1	-	-
20,7	-	2820	-
21,5	15,5	-	-
26,2	18,9	-	-
31,2	21,0	3390	-
40,0	24,6	-	-
41,5	-	4170	-
44,25	29,0	-	-
62,4	-	6460 <sup>***</sup>	-
77,9	-	7750	-

\* Кондуктометрическая методика<sup>3</sup>

\*\* Титриметрическая методика<sup>12</sup>

\*\*\* Из работы<sup>3</sup>

\*\*\*\* Из работы<sup>1</sup>

Таблица 2

Константы скорости сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в бензоле с различными добавками этанола, в присутствии пиридина. Концентрация трет.- $C_4H_9Cl \sim 0,1$  моль/л, температура 120°, титриметрическая методика<sup>12</sup>

$[C_2H_5OH]$ моль/л	$k \times 10^7$ сек <sup>-1</sup>	$[C_2H_5OH]$ моль/л	$k \times 10^7$ сек <sup>-1</sup>
0,000	2,45*	0,452	16,2
0,085	5,0	0,679	32 **
0,229	14,1	0,847	55
0,339	14,1	1,130	105

\* Из работы<sup>1</sup>

\*\* Из работы<sup>12</sup>



Таблица 3

Константы скорости сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  в нитробензоле с добавками метанола, в присутствии пиридина. Концентрация трет.-  $C_4H_9Cl \sim 0,1$  моль/л, температура  $120^\circ$ , титриметрическая методика<sup>12</sup>

$[CH_3OH]$ моль/л	$k \times 10^6$ , сек <sup>-1</sup>
0,000	8,7*
0,156	26,7
0,312	46,7
0,624	91*

\* Из работы<sup>1</sup>

Таблица 4

Константы скорости сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  в нитробензоле с различными добавками п-нитрофенола, в присутствии пиридина. Температура  $70^\circ C$ , кондуктометрическая методика<sup>3</sup>

$[p-O_2NC_6H_4OH]$ моль/л	$k \times 10^8$ , сек <sup>-1</sup>	$[p-O_2NC_6H_5OH]$ моль/л	$k \times 10^8$ , сек <sup>-1</sup>
0,000	6,4*	0,144	496
0,036	90,5	0,204	588
0,100	338	0,290	1490

\* Из работы<sup>3</sup>



Таблица 5

Константы скорости сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в нитробензоле с различными добавками о-нитрофенола, в присутствии пиридина. Температура  $70^{\circ}$ , кондуктометрическая методика<sup>3</sup>

$[O-O_2NC_6H_4OH]$ моль/л	$k \times 10^8;$ сек <sup>-1</sup>
0,000	6,4*
0,144	8,7
0,204	13,5

\* Из работы<sup>3</sup>

Таблица 6

Константа скорости сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в нитробензоле при различных концентрациях трет.- $C_4H_9Cl$ . Концентрация пиридина  $\sim 0,06$  моль/л, температура  $70^{\circ}$ , кондуктометрическая методика<sup>3</sup>

[трет.- $C_4H_9Cl$ ] моль-л	$k \times 10^8,$ сек <sup>-1</sup>	трет.- $C_4H_9Cl$ моль/л	$k \times 10^8,$ сек <sup>-1</sup>
0,127	6,39	0,541	5,36
0,179	6,41	0,825	5,45
		1,82	5,35

Таблица 7

Константы скорости сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  в нитробензоле с добавкой этанола при различных концентрациях трет.-  $C_4H_9Cl$  , в присутствии  $\sim 0,06$  моль/л пиридина. Температура  $70^\circ$ , кондуктометрическая методика

$[C_2H_5OH] \times 10^2$ моль/л	$[трет. C_4H_9Cl] \times 10^2$ моль/л	$k \times 10^8,$ сек <sup>-1</sup>
8,00	2,36	9,80
8,00	9,0	9,49*
7,90	18,5	8,25
7,90	33,2	6,72
7,75	51,0	6,72
7,50	65,6	5,60
7,50	73,0	6,07
7,36	90,2	5,77
7,20	112	5,55

\* Из работы <sup>3</sup>

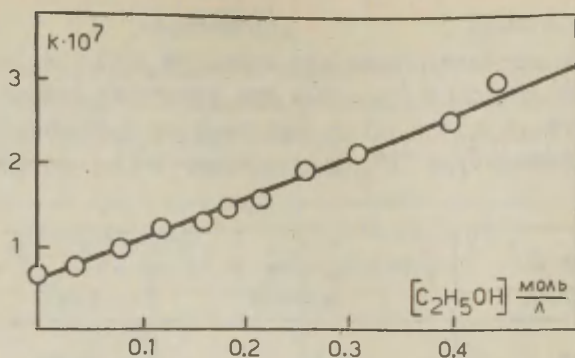


Рис.1

Зависимость константы скорости сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  от концентрации этанола в системе нитробензол-этанол при  $70^{\circ}C$  (данные из табл.1)

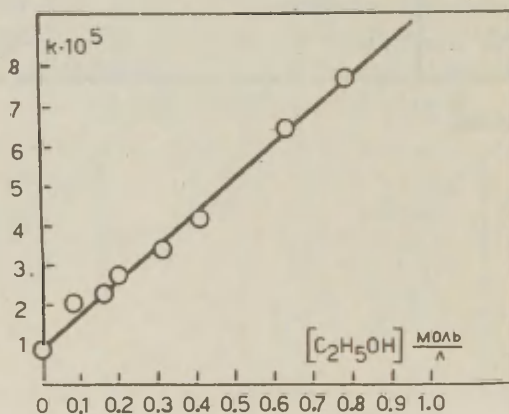


Рис.2

Зависимость константы скорости сольволиза трет.  $C_4H_9Cl$  от концентрации этанола в системе нитробензол-этанол при  $120^{\circ}$  (данные из табл.2)

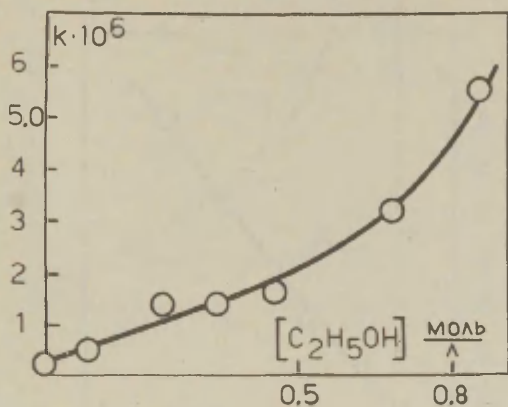


Рис.3

Зависимость константы скорости сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  от концентрации этанола в системе бензол-этанол при  $120^\circ$  (данные из табл.2)

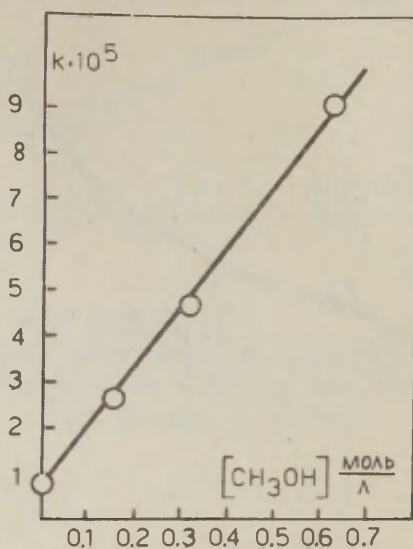


Рис.4

Зависимость константы скорости сольволиза  
трет.-  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  от концентрации метанола  
в системе нитробензол-метанол при  $120^\circ$   
(данные из табл.3)

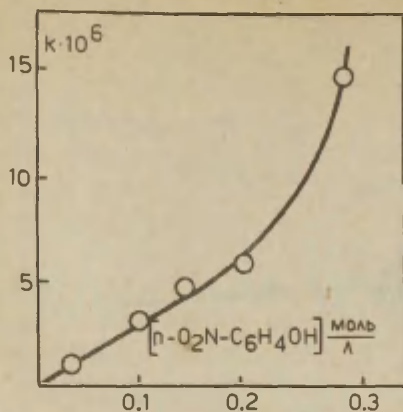


Рис.5

Зависимость константы скорости сольволиза трет.- $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}$  от концентрации  $p$ -нитрофенола в нитробензоле при  $70^\circ\text{C}$  (данные из табл.4)

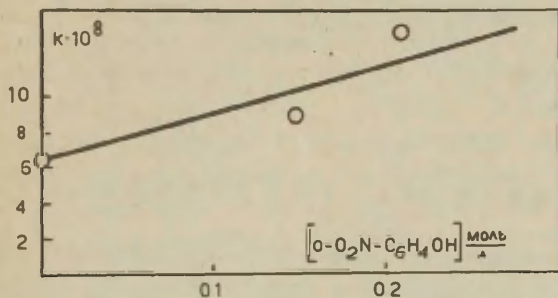


Рис.6

Зависимость константы скорости сольволиза трет.- $\text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}$  от концентрации  $o$ -нитрофенола в нитробензоле при  $70^\circ\text{C}$  (данные из табл.5)



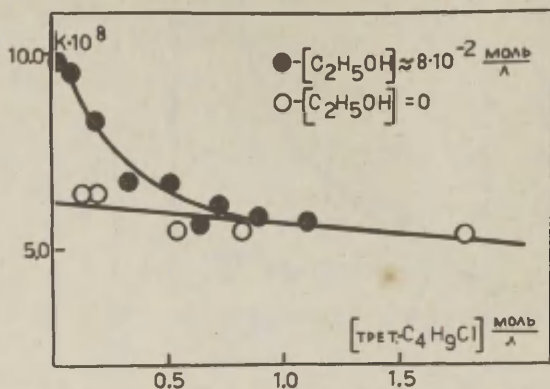


Рис.7

Зависимость константы скорости сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  от концентрации трет.-  $C_4H_9Cl$  при  $70^\circ C$ .

## Обсуждение результатов

Полученные нами данные в случае небольших добавок спиртов и нитробензолу и бензолу (рис. I-4) аналогичны результатам, полученным Покером<sup>8</sup> в случае сольволиза трет.-  $C_4H_9Br$  в нитрометане с добавками, Схингу и Окамото для сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  в смесях нитробензола и фенола с добавками резорцина<sup>6</sup> и в уксусной кислоте с добавками хлоридов металлов<sup>10</sup>. Что касается

резкого различия между влиянием добавок о- и п-нитро-фенолов (рис. 5 и 6), то оно оказалось ещё более ярко-выраженной, чем в случае сольволиза трет.- $C_4H_9Br$  в смеси уксусной кислоты с  $CCl_4$ <sup>II</sup>. Во всех случаях при небольших концентрациях добавок имеет место линейная зависимость константы скорости от них, что соответствует формально первому порядку реакции по спирту или фенолу. Резкое различие между активностями о- и п-нитрофенолов доказывает, что электрофильный катализ связан с образованием водородной связи за счет гидроксильной группы добавки. Остается решить вопрос, связано ли образование этой водородной связи с лимитирующей стадией (электрофильная атака на атом хлора в трет.- $C_4H_9Cl$ ), либо мы имеем дело с быстрым равновесным образованием комплексов трет.- $C_4H_9Cl$  с электрофильным агентом и ускорение реакции сольволиза связано с большей реакционной способностью этих комплексов по сравнению со свободными молекулами трет.- $C_4H_9Cl$ .

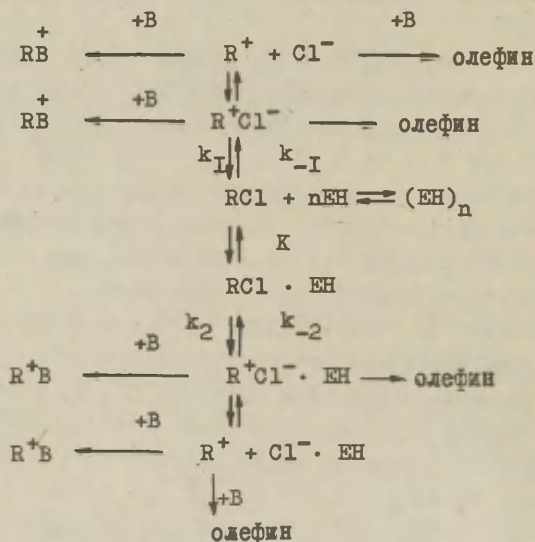
Существенные аргументы против первой альтернативы были приведены в одном из предыдущих сообщений<sup>I</sup> этой серии, о чем уже шла речь в начале этой статьи (линейная зависимость от  $N$  и полярности при  $N \geq 0,35$ ). Поэтому логично полагать, что при больших концентрациях спирта все молекулы трет.- $C_4H_9Cl$  связаны с молекулами спирта посредством водородных связей и мы имеем дело с мономолекулярным распадом только таких комплексов.

Рассмотрим теперь опыты, поставленные с целью изучения влияния увеличения концентрации трет.- $C_4H_9Cl$  на скорость его сольволиза. Как видно из рис. 7, в нитробензоле без добавки гидроксисодержащего компонента, наблюдаемая величина константы скорости падает по мере роста концентрации трет.- $C_4H_9Cl$  от 0,1 до 1,8 моль/л очень незначительно (менее 20%). В случае же нитробензола с небольшой добавкой ( $\sim 0,08$  моль/л) этанола наблюдается несколько иная картина. В промежутке концентрации

трет.-  $C_4H_9Cl$  от 0,024 до 0,6 моль/л имеет место заметное падение величины константы скорости до значения, характерного для чистого нитробензола. При больших концентрациях трет.-  $C_4H_9Cl$  небольшая добавка этанола на величину константы скорости не влияет.

Перечисленные факты находятся в качественном согласии с предположением о существовании равновесия между трет.-  $C_4H_9Cl$  и его комплексом с молекулой спирта. Что касается количественной интерпретации этих данных, то это представляет собой отдельную проблему, поскольку, видимо, не удастся обойтись без учёта влияния степени ассоциации спирта.

Принимая во внимание упомянутые литературные данные и считая, что электрофильный катализ связан с равновесным образованием специфических сольватов, можно предложить для механизма реакции сольволиза следующую схему:



где  $\text{EH}$  - электрофильный компонент,  $n$  - степень ассоциации последней,  $\text{В1}$  - любое основание (нуклеофил).

Здесь мы не зададимся целью полного разбора этой хотя и достаточно сложной, но тем не менее еще упрощенной схемы. Ограничимся случаями, когда  $k_1 \gg k_{-1}$  и  $k_2 \gg k_{-2}$  в то время, как все остальные процессы предполагаются намного более быстрыми, чем реакции диссоциации  $\text{RC1}$  или  $\text{RC1} \cdot \text{EH}$ .

Если пренебречь ещё ассоциацией  $\text{EH}$ , то для концентраций  $\text{RC1}$  и  $\text{RC1} \cdot \text{EH}$  мы имеем следующие выражения

$$[\text{RC1}] = \frac{[\text{RC1}]_0}{1 + K_N}$$

$$[\text{RC1} \cdot \text{EH}] = \frac{K_N [\text{RC1}]_0}{1 + K_N}$$

где  $N$  - молярная доля  $\text{EH}$ .

Для наблюдаемой мономолекулярной константы  $k_N$  при молярной доле  $\text{EH}$ , равной  $N$ , мы имеем:

$$k_N = \frac{k_1 + K k_2 N}{1 + K N} \quad (1)$$

Величины  $k_1$  и  $k_2$  зависят от полярности среды. Пользуясь данными, приведенными в <sup>1</sup>, мы имеем:

$$\lg k_1 = 0,28 + 1,175 \cdot 10^{-3} Z \quad (2)$$

$$\lg k_2 = -1,52 + 0,536 \cdot 10^{-3} Z \quad (3)$$

Подстановка этих величин в уравнение (1) приводит к довольно плохому согласию с экспериментом в случае системы этанол-бензол, если пользоваться постоянным значением  $K$ . В случае системы этанол-нитробензол при  $K = 6$  вычисленные значения константы скорости отличаются от экспериментальных не более, чем на 30%.

Значительно лучших результатов можно добиться, если допустить, что логарифм константы равновесия также

линейно зависит от полярности.

$$\lg K = \lg K_0 + \alpha Z \quad (4)$$

Принимая для  $\lg K_0$  и  $\alpha$  нижеследующие значения, получается практически полное совпадение вычисленных по (I) и экспериментальных значений констант скорости сольволиза.

система	$\lg K_0$	$\alpha \cdot 10^3$
этанол-бензол	8,35	1,50
этанол-нитробензол	4,52	0,88
метанол-бензол	3,94	0,72

В случае системы метанол-нитробензол можно пользоваться величинами  $\lg K_0$  и  $\alpha$  для системы этанол-нитробензол.

Таким образом мы видим, что полученные нами экспериментальные данные могут быть интерпретированы, и притом количественно, исходя из принятия приведенной схемы для механизма реакции. Линейная зависимость константы скорости от концентрации электрофильной добавки при условии её достаточной малости не противоречит, в принципе, истинной мономолекулярности реакции.

Но с другой стороны вряд ли следует с уверенностью приписывать приведенным значениям постоянных  $\lg K$  и  $\alpha$  в уравнении (4) точно тот физический смысл, который был им присвоен выше. Истинная картина специфической сольватации видимо, весьма сложна, и большее соответствие уравнения (I) физической действительности, по сравнению с методом использования концентрационных функций, рассмотренном в I, может оказаться не таким уж значительным. Что касается большей расчетной точности, полученной согласно (I), то не следует забывать, что это достигнуто ценой введения, вместо одной универсальной концентрационной функции  $\psi_N^I$ , двух дополнительных параметров  $\lg K_0$  и  $\alpha$ , которые имеют, видимо, различные значения для каждой пары растворителей.



При этом, что принципиально важно, указанные величины не позволяют нам количественно интерпретировать рассмотренное выше влияние увеличения концентрации трет.- $C_4H_9Cl$  в случае нитробензола с постоянной малой добавкой этанола в качестве растворителя.

Строгий количественный учет влияния специфической сольватации представляет в случае реакции сольволиза, видимо, весьма сложную проблему и мы не видим пока, как ее можно было бы решить на базе имеющихся данных и существующих представлений.

Что же касается чисто-практического расчётного аспекта, то мы видим, что наложение влияния равновесной специфической сольватации можно учесть весьма успешно.

### Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

Методика кинетических экспериментов и очистки нитробензола, бензола, спиртов и трет.- $C_4H_9Cl$  описано нами в предыдущих сообщениях<sup>1,3</sup>.

о - нитрофенол и п - нитрофенол перекристаллизовывались многократно из этанола, сушились в вакууме, и имели т.пл.  $45,0 \pm 0,2$  и  $113,8 \pm 0,5^\circ C$  соответственно.

### В ы ы в о д ы

1. Измерена кинетика сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  в смесях нитробензол-этанол, нитробензол-метанол и бензол-этанол при малых концентрациях этанола или метанола.

2. Изучено влияние добавок о- и п - нитрофенола на скорость указанной реакции.

3. Изучено влияние концентрации трет.- $C_4H_9Cl$  на константу скорости его сольволиза в нитробензоле с небольшой добавкой этанола, и в чистом нитробензоле (в присутствии пиридина).

4. Предложена схема для механизма сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$  исходя из представления, что имеет место



равновесная электрофильная специфическая сольватация трет.- $C_4H_9Cl$ , а скорости мономолекулярного разложения несольватированной и сольватированной форм различны. Осуществлен количественный расчет зависимости скорости сольволиза от состава смешанного растворителя.

### Л и т е р а т у р а

- I. В.А. Палым, А.О. Кыргесаар, Этот сборник, т. I, вып. I, стр. I40.
2. В.А. Палым, Этот сборник, т. I, вып. I, стр. I28
3. И.А. Коппель, В.А. Палым, Этот сборник, т. I, вып. I, стр. I70.
4. E.A. Moelwyn-Hughes, J.Chem.Soc., 1962, 430I.
5. A.H. Fainberg, S. Winstein, J.Am.Chem.Soc., 78, 2770 (1956)
6. H. Shingu, K. Okamoto, Nippon Kagaku Zasshi, 81. III (1960)
7. E.D. Hughes, J.Chem.Soc., 1935, 255.
8. Y. Pecker, J.Chem.Soc., 1959, II79.
9. Y. Pocker, J.Chem.Soc., 1960, 1972,
10. H. Shingu, K. Okamoto, E. Ajisaka, Nippon Kagaku Zasshi; 78, 554 (1957).
- II. K. Okamoto, H. Shingu, Bull.Chem.Soc.Japan, 34. II3I (1961)
- I2. А.О. Кыргесаар, В.Г. Тимотхеус, А.П. Палым, в сборнике: Корреляционные уравнения в органической химии, т. I, стр. 265, Тарту, 1962 г.
- I3. В.А. Палым, там же, стр. 3 и сл.
- I4. Ch. E. Boozer, I. D. Robinson, A. Soldatos, J. C. Trisler; Ch. Wiley J.Am.Chem.Soc., 78, 3428 (1956).

The Dependence of the Rate Constants on the Nature and  
the Composition of the Solvent

IV. To the Problem of the Mechanism of the Solvolysis  
of tert.-BuCl at the Presence of the Electrophilic  
Catalysis

I.A. Koppel, A.O. Kõrgessaar, V.A. Palm  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 5, 1964

S u m m a r y

The solvolysis of t-BuCl is one of the key reactions in the field of theoretical organic chemistry. The mechanism of this reaction was frequently considered as medium invariant, "limiting", etc. Nevertheless, during the last ten years some striking and convincing facts have been accumulated, which are not consistent with this viewpoint<sup>6,9-11</sup>. In the previous communication<sup>2</sup> of this series additional results were obtained confirming the presence of specific solvation effects.

In the present work the discussion of this problem will be continued using some new experimental data obtained. The specific rate constants of the solvolysis of t-BuCl were measured in the presence of small amounts of pyridine in the following mediums:

In the mixtures of nitrobenzene with ethanol with small concentrations of the latter (Table 1, conc. of  $C_2H_5OH$  in mole/l,  $k$  in  $sec^{-1}$ , Figs. 1 and 2); In the mixtures of benzene with ethanol (Table 2, Fig. 3) and methanol (Table 3, Fig. 4); in nitrobenzene in presence of small amounts of p-nitrophenol (Table 4, Fig. 5) and o-nitrophenol (Table 5, Fig. 6); in nitrobenzene with various concentrations of t-BuCl (Table 6, Fig. 7) and in

nitrobenzene containing about 0.08 moles of ethanol (Table 6, Fig. 7).

The data obtained confirm the general rule that the  $S_NI$  solvolysis rate in "inert" solvents is linearly dependent on the concentration of the electrophile added in the limited concentration range of the last one. The striking difference between the influence of para- and ortho-nitrophenol is still greater compared with what was observed in the case of the solvolysis of  $t\text{-BuBr}$ <sup>11</sup>. This fact could be considered only as a most obvious proof of the importance of the electrophilic catalysis by means of the hydrogen bonding between the electrophile and the alkyl halide. The problem remaining is whether this hydrogen bonding is built up during the rate determining step or there is a respective preliminary equilibrium presented and the electrophilic catalysis is connected with the enhanced reactivity of the complexes between  $t\text{-BuCl}$  and electrophile. The arguments in favour of the last alternative were presented by us<sup>1</sup>. The dependence of the solvolysis rate in the nitrobenzene with a small amount of the ethanol added upon the  $t\text{-BuCl}$  concentration in comparison with the situation where ethanol is absent seems to confirm this viewpoint. If the limiting step is a bimolecular interaction between  $t\text{-BuCl}$  and ethanol, the increase of the concentration of the last one should not bring out any effect on the rate constant (the concentration of ethanol remains constant). If there is any kind of fast equilibrium between  $t\text{-BuCl}$  and ethanol, the increase of the concentration of  $\text{BuCl}$  should lead to the decrease of the measured rate constant in so far as the ratio of the concentrations of solvated and unsolvated  $t\text{-BuCl}$  is decreased.

Taking into account all these facts the somewhat simplified scheme presented in the Russian text could be outlined for the  $S_NI$  solvolysis mechanisms. If we assume additionally  $k_1 \gg k_{-1}$  and  $k_2 \gg k_{-2}$  all the following

processes being very fast, the eq.(1) for observable first order rate constant  $k_N$  can be derived ( $k_1$  and  $k_2$  are the rate constants for non-solvated and solvated by ethanol t-BuCl,  $K$  is the equilibrium constant for the t-BuCl solvation reaction, by  $N$  the molar fraction of ethanol is denoted).

From the data represented in<sup>1</sup> eq.(2) and (3) could be obtained representing the dependence of  $k_1$  and  $k_2$  on the polarity  $z$  of the solvent mixture.

Assuming the value of  $K$  to be independent of the solvent composition, the calculations using the eqs.(1), (2) and (3) lead to the satisfactory results for the ethanol-nitrobenzene system, but in the case of the ethanol-benzene system the consistence with the experimental values is much worse.

Considerably better results could be obtained assuming the  $K$ -value being also dependent on the solvent polarity according to the eq.(4). The precise agreement with experimental data could be achieved by using the  $\lg K_0$  and  $\alpha$ -values represented in the Russian text (for systems ethanol-benzene, ethanol-nitrobenzene and methanol-benzene in this order). In case of methanol-nitrobenzene systeme the  $\lg K_0$  and  $\alpha$  values for ethanol-nitrobenzene could be used.

So using eq.(1) and taking into account the polarity-dependence  $k_1$ ,  $k_2$  and  $K$ , the limited linear dependence of the solvolysis rate on the concentration of added electrophile can be interpreted without assuming the rate determining bimolecular interaction between the t-BuCl and electrophile.

On the other hand it is highly improbable that the true solvation mechanism is as simple as it was assumed to be when the eq.(1) was derived. For example the association of ethanol was not taken into account, etc. Nevertheless, it seems to be possible to interpret the electrophilic catalysis phenomena from the viewpoint that the t-BuCl solvolysis is a truly unimolecular reaction dependent on the

solvent polarity only. There is a necessity to consider the solvated by electrophile and unsolvated t-BuCl like two kinds of different compounds which are solvolysed independently, although they are in equilibrium with each other.

### E x p e r i m e n t a l

The ampoule<sup>12</sup> and conductometric<sup>3</sup> technique for the rate measurements were used.



# ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ

## V. ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ СОЛЬВОЛИЗА ТРЕТ.- $C_4H_9Cl$ В СИСТЕМЕ ЭТАНОЛ-МЕТАНОЛ

И.А. Коппель

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 2 сентября 1964 г.

В первом сообщении этой серии<sup>I</sup> была развита общая формальная теория влияния состава и природы растворителя на константы скорости реакций и коэффициенты активности, исходя из принципа парциальной линейности (ППЛ)<sup>2</sup>,

Для частного случая бинарного растворителя, состоящего из однотипных компонентов  $\beta$  и  $\gamma$ , логарифм  $\lg k_{iNsr}$  константы скорости некоторой  $i$ -ой реакции в этой среде должна зависеть линейно от молярной доли  $N$  одного компонента ( $\beta$  или  $\gamma$ ):

$$\lg k_{iNsr} = N \lg k_{\beta} + (1-N) \lg k_{\gamma} \quad (I)$$

где  $N$  молярная доля  $\beta$ -ой компоненты,  $k_{iNsr}$  — константа скорости  $i$ -ой реакции в смеси  $\beta$  и  $\gamma$  при молярной доле  $\beta$  равной  $N$ ;  $k_{\beta}$  и  $k_{\gamma}$  величины констант скоростей для  $i$ -ой реакции в чистых средах  $\beta$  и  $\gamma$  соответственно. Если компоненты растворителя  $\beta$  и  $\gamma$  взаимодействуют с реагентом  $i$  по различным механизмам, то уравнение (I) не должно соблюдаться.

Представляет большой интерес проверить на широкой экспериментальной базе соблюдение уравнения (I) для сравнительно неосложненной реакции сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$



в смешанных растворителях. Известно<sup>3,4</sup>, что во многих средах ( $\text{HCOOH-H}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ , диоксан- $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH-H}_2\text{O}$  спирты - бензол, спирты-нитробензол и др.) взаимодействие в системе реагент-бинарный растворитель является более сложным и наблюдается криволинейная зависимость  $\lg k_{\text{INsr}}$  от  $N$ .

В то же время, по меньшей мере в первом приближении, можно считать, что влияние обоих компонентов бинарного растворителя является однотипным в системах бензол-нитробензол<sup>4</sup>, метанол-вода<sup>5</sup>,  $\text{CH}_3\text{COOH-HCOOH}$ <sup>3</sup> и в этих случаях уравнение (I) соблюдается удовлетворительно (с небольшим возмущением в середине концентрационного интервала).

Из априорных представлений можно ожидать, что для смесей спиртов (по меньшей мере для спиртов с неразветвленной цепью) схема простого однородного<sup>6</sup> взаимодействия имеет место и, следовательно, уравнение (I) должно точно описывать зависимость  $\lg k$  от  $N$ .

Проверка этого предположения на базе измерения констант скоростей сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  в системе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH-CH}_3\text{OH}$  при  $25^\circ\text{C}$  и является целью настоящей работы.

## Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

### I. Используемые реактивы.

Этанол, метанол и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  были очищены как описано в<sup>7</sup>.

$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  : т.кип.  $78,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  (при 746 мм рт.ст.

$$d_4^{20} = 0,7894$$

$$n_D^{20} = 1,3612$$

$\text{CH}_3\text{OH}$  : т.кип.  $65,2^\circ\text{C}$  (при 765 мм рт.ст.)

$$d_4^{20} = 0,7910$$

$$n_D^{20} = 1,3286$$

трет.-  $C_4H_9Cl$  :

т. кип.  $51,0^\circ C$  (при 759 мм рт.ст.)

$$n_D^{20} = 1,3852$$

$$d_4^{15} = 0,8479$$

Эталонный раствор  $HCl$  в абс.этаноле приготов-  
лялся по 7.

## 2. М е т о д и к а

В данной работе для измерения констант скоростей мы пользовались разработанной нами ранее кондуктометрической методикой<sup>5</sup>. Для нахождения зависимости между удельной электропроводностью раствора  $\kappa$  и концентрацией  $HCl$ , возникшего в ходе реакции сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$ , были измерены сопротивления эталонных растворов  $HCl$  в смесях метанола с этанолом (соотношение метанола и этанола бралось всегда такое же, как при проведении реакции сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$ . Были вычислены значения  $\kappa$ , которые линейно (с угловым коэффициентом  $\alpha$ ) зависели от концентрации  $HCl$  в рабочем интервале концентрации (до  $3 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Экстраполяция к  $C_{HCl} = 0$  дает значение  $\kappa = (1-2) \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$  (в зависимости от  $N_{CH_3OH}$ ).

Значения  $\alpha = \left( \frac{\Delta \kappa}{\Delta C_{HCl}} \right)_{N=\text{const}}$  для каждой мо-

лярной доли  $N_{CH_3OH}$  были найдены графически, и приведены в таблице I\*

---

\* - значения  $\alpha$  для  $N_{CH_3OH} = 0,067, 0,49$  и  $0,68$  получены линейной интерполяцией, используя зависимость  $\alpha$  от  $N_{CH_3OH}$ .

Таблица I

Угловые коэффициенты  $\alpha$  зависимости удельной электропроводности  $\mathcal{K}$  этанонных растворов от  $c_{\text{HCl}} \cdot 0 \leq n_{\text{CH}_3\text{OH}} \leq 1$ ;  $25^\circ\text{C}$ ;  $0 \leq c_{\text{HCl}} \leq 3 \cdot 10^{-4} \frac{\text{моль}}{\text{л}}$

$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$	0	0,067	0,22	0,42	0,49	0,59	0,68	0,88	1,0
$\alpha \cdot 10$	1,0	1,015	1,03	1,38	1,40	1,43	1,58	1,82	2,53

## 3. Результаты

По формуле<sup>8</sup>  $k = \frac{\Delta \mathcal{K}}{\alpha \Delta t a_0}$ , (2)

где  $\Delta \mathcal{K}$  — изменение удельной электропроводности в ходе реакции сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  в промежутке времени  $\Delta t$ ;

$a_0$  — начальная концентрация трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ .

вычислялись мономолекулярные константы скорости сольволиза при различных соотношениях этанола и метанола. Результаты параллельных опытов отличаются друг от друга не более чем на 3–5 процентов.

Полученные константы скорости сольволиза (в сек<sup>-1</sup>), в зависимости от состава растворителя, приведены в таблице 2 и на рис. I.

Таблица 2

Мономолекулярные константы скорости сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  в системе  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}-\text{CH}_3\text{OH}$  при  $25^\circ\text{C}$  ( $k$  в сек<sup>-1</sup>)  
 $2 \cdot 10^{-2} \leq a_0 \leq 2 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л.}$

№ пп	$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$k \cdot 10^7$	№ пп	$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$	$k \cdot 10^7$
1	0	0,662	6	0,59	2,62
2	0,067	0,70	7	0,68	2,82
3	0,22	1,20	8	0,88	5,51
4	0,42	1,55	9	1,0	6,04
5	0,49	1,86			

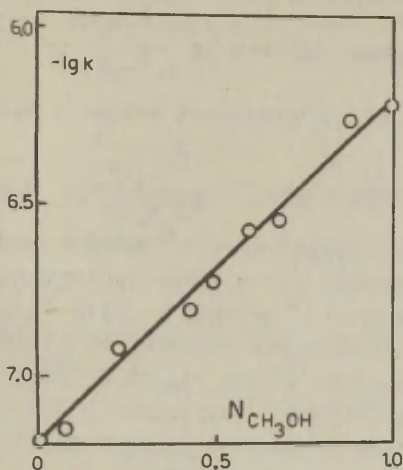


Рис. I

Зависимость  $lg k$  от молярной доли метанола  $N_{CH_3OH}$  в системе этанол-метанол при  $25^{\circ}C$

### Обсуждение результатов

Сравнение полученных данных для реакции сольволиза трет.-  $C_4H_9Cl$  (при  $25^{\circ}C$ ) при  $N_{CH_3OH} = 0$  ( $k_{CH_3OH} = 6,62 \cdot 10^{-8} \text{ сек}^{-1}$ ) и при  $N_{CH_3OH} = 1$  ( $k_{CH_3OH} = 6,05 \cdot 10^{-7} \text{ сек}^{-1}$ ) с литературными значениями<sup>3</sup> ( $8,6 \cdot 10^{-8}$  для  $N_{CH_3OH} = 0$  и  $7,53 \cdot 10^{-7}$  для  $N_{CH_3OH} = 1$ ) показывает, что наши константы скоро-

стей для чистых спиртов меньше литературных на 0,1 логарифмическую единицу.

В то же время величины  $\lg \frac{k_{\text{CH}_3\text{OH}}}{k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$  практически равны (0,95 для литературных данных<sup>3</sup>, 0,96 - настоящая работа).

Совпадение величины  $\lg \frac{k_{\text{CH}_3\text{OH}}}{k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$  с литературной и факт, что для проведения всех опытов (как при проведении реакции сольволиза, так и при калибровании) всегда использовались этанол, метанол и трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  с одной и той же постоянной степенью чистоты, позволяют на базе наших экспериментальных данных судить о применимости уравнения (I) в случае изучаемой системы.

Как явствует из рисунка I, во всем интервале изменения молярной доли метанола  $N_{\text{CH}_3\text{OH}}$  (т.е. от  $N_{\text{CH}_3\text{OH}}=0$  до  $N_{\text{CH}_3\text{OH}}=1$ ) соблюдается линейная зависимость:

$$\lg k = N_{\text{CH}_3\text{OH}} \cdot \lg k_{\text{CH}_3\text{OH}} + (1 - N_{\text{CH}_3\text{OH}}) \cdot \lg k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}} \quad (\text{Ia})$$

Максимальные отклонения от прямой, проведенной "наилучшим" образом через экспериментальные точки, не превышают 0,05 логарифмических единиц.

Хорошая применимость уравнения (Ia) для данной системы можно считать подтверждением того, что в данном случае взаимодействие трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  с компонентами бинарного растворителя (т.е. либо с этанолом, либо с метанолом) как в исходном состоянии так и в активированном комплексе происходит по единому однородному механизму.

## В ы в о д ы

1. Измерена кинетика реакции сольволиза трет.- $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$  в смесях этанола с метанолом при 25°C.

2. Показано, что для данной системы соблюдается линейная зависимость  $\lg k$  от молярной доли одного (либо-

го) из компонентов бинарного растворителя.

Автор выражает свою признательность Т.Раудам за участие в выполнении экспериментальной части данной работы.

### Л и т е р а т у р а

1. В.А. Палым, этот сборник, т.І, вып.І, 128 (1964).
2. В.А. Палым, этот сборник, т.І, вып.І, 7 (1964).
3. А.Н. Fainberg, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 78, 2770 (1956).
4. В.А. Палым, А.О. Кыргесаар, этот сборник, т.І, вып.І, 140 (1964).
5. Е.А. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc. 1962, 4301.
6. В.А. Палым, в сб. Корреляционные уравнения в органической химии, т.І, стр.3, Тарту, 1962.
7. А.О. Кыргесаар, В.А. Палым, В.Г. Тимотхеус, там же, стр.265.
8. И.А. Коппель, В.А. Палым, этот сборник, т.І, вып.І, 170 (1964).



The Dependence of the Rate Constants on the Nature and the Composition of the Solvent. V Investigation of the Kinetics of the Solvolysis of t-BuCl in the Ethanol-Methanol Mixtures.

I.A. Koppel

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 2, 1964

S u m m a r y

It is known from the general considerations<sup>1,2</sup> that for the  $i$ -th reaction in the binary mixture of similarly acting solvent components  $s$  and  $r$  (interaction between the solute and solvent components in the ground and transition state is considered as homogeneous<sup>6</sup>) an equation (I) must be valid ( $k_{iNsr}$  is the specific rate constant of  $i$ -th reaction in the mixture of  $r$  and  $s$ ,  $N$  denotes the mole fraction of  $s$ ;  $k_s$  and  $k_r$  are the rate constants in pure components  $s$  and  $r$  respectively). Such a situation may be expected in the case of the solvolysis of t-BuCl in the methanol-ethanol mixtures. In the present work the 1st order rate constants of the solvolysis of t-BuCl in this medium were measured at 25° ( $N_{CH_3OH}$  varies from 0 to 1) using previously elaborated conductometric method<sup>8</sup>. In Table 2 rate constants  $k$  (in  $\text{sec}^{-1}$ ) obtained are represented in the dependence on the mole fraction of methanol  $N_{CH_3OH}$ . Reproducibility of constants is within 3-5 per cents.

The rate constants in pure ethanol and methanol are 0,1 log units lower comparably with the values reported in the literature<sup>3</sup>.

The ratios  $\lg \frac{k_{\text{CH}_3\text{OH}}}{k_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$  calculated from the literature<sup>3</sup> data and on the basis of the present work agree within the experimental error (0,95 and 0,96 respectively).

So far as for all measurements (kinetic runs and calibration experiments—i.e. the establishment of the exact form of the relationship between specific conductivity of solution and the concentration of HCl liberated during the t-BuCl solvolysis reaction) ethanol and methanol of the same quality were used, it is possible to use our kinetic data for the testing of the eq.(I).

The plot of  $\lg k$  values (from Table 2) vs. the mole fraction of methanol is linear (Fig.I).

So the eq.(I) is obeyed. One may conclude that methanol and ethanol are interacting with the ground state and with the transition state of the solvolysis reaction of t-BuCl as well by means of identical, homogeneous mechanism.

ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ И СОСТАВА РАСТВОРИТЕЛЯ НА  
КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ  
VI. РЕАКЦИЯ МЕЖДУ  $\text{HCl}$  И АЛИФАТИЧЕСКИМИ  
СПИРТАМИ В СМЕСЯХ СПИРТЫ-БЕНЗОЛ И СПИРТЫ-  
НИТРОБЕНЗОЛ

В.А. Палым, А.О. Кыргесаар

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
гор.Тарту, Эст.ССР

Поступило 7 сентября 1964 г.

Ранее нами было показано<sup>1,2</sup>, что реакция между алифатическими спиртами и  $\text{HCl}$  представляет собой взаимодействие между  $\text{RON}_2^+$  и  $\text{Cl}^-$ . В случае умеренных концентраций  $\text{HCl}$ , измеряемая мономолекулярная константа скорости равна удвоенной величине константы скорости распада ионных пар  $\text{RON}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$ . Далее нами была изучена кинетика реакции между  $\text{HCl}$  и алифатическими спиртами в смесях соответствующего спирта с бензолом<sup>3</sup>. В настоящей работе аналогичное исследование было осуществлено в случае смесей спирты-нитробензол. На основе полученных данных представляет интерес рассмотреть проблему применения формальной теории зависимости констант скоростей от состава среды, рассмотренной в предыдущих сообщениях этой серии<sup>4,5</sup>.

Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

Спирты и нитробензол очищались и обезвоживались так же, как это было описано нами ранее<sup>3,5</sup>. Методика приготовления растворов  $\text{HCl}$  в исследуемых средах, а также ампульная методика измерения скорости реакции описано нами в<sup>1</sup>. Константы скоростей первого порядка вычислялись

по методу начальных скоростей.

В случае смесей этанол-бензол исследовалось специально влияние концентрации  $\text{HCl}$  на величину константы скорости.

Результаты измерений приведены в таблицах I и 2. Размерность констант скоростей -  $\text{сек}^{-1}$ .

Таблица I

Константы скорости  $k$  в смесях этанол-нитробензол,  $N$  - молярная доля этанола,  $N_{\text{HCl}}/N$  - исходное соотношение молярных долей  $\text{HCl}$  и этанола. Температура -  $120^\circ\text{C}$ .

N *	-lg k					
	0,770	0,500	0,333	0,167	0,091	0,0475
$N_{\text{HCl}}/N = 0,050$	-3,11	-	-	-	-	-
$N_{\text{HCl}}/N = 0,100$	-3,02	-3,30	-3,63	-3,97	-4,75	-5,33
$N_{\text{HCl}}/N = 0,200$	-	-3,33	-	-	-4,70	-

\* В чистом этаноле  $\lg k = -2,95^3$ .

### Обсуждение результатов

В работе<sup>3</sup> нами было показано, что в случае смесей спиртов с бензолом соблюдается линейная зависимость между величинами  $\lg k_N$  для разных спиртов, взятых при одних и тех же значениях молярной доли  $N$  спирта. Более того, для всех спиртов, за исключением разве  $\text{изо-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ , величины  $\lg k_N/k_I$ , где  $k_N$  и  $k_I$  - константы скорости при молярной доле спирта, равной  $N$  и  $I$  (чистый спирт) соответственно, при одинаковых  $N$  практически равны друг другу (см. табл. 3).

Таблица 2

Константы скорости  $k$  в смесях спирт-нитробензол.  
 $N$  - молярная доля спирта. Исходное отношение молярных долей  $HCl$  и спирта равно 0,100. Температура 120°C.

N	lg k				
	$CH_3OH$	$H-C_3H_7OH$	$H-C_4H_9OH$	изо- $C_3H_7OH$	изо- $C_4H_9OH$
1,00*	-2,17	-3,09	-3,34	-3,20	-4,04
0,50	-2,50	-3,47	-3,78	-3,65	-4,37
0,167	-3,41	-4,36	-4,49	-4,36	-5,03
0,091	-3,96	-4,79	-4,92	-4,87	-5,28
0,0475	-4,76	-	-	-	-

\* Значения из работы<sup>3</sup>

Таблица 3

Значения  $-\lg k_N/k_I$  для систем спирт-бензол при 120°C по данным работы<sup>1</sup>

N	$CH_3OH$	$C_2H_5OH$	$C_3H_7OH$
0,770	0,13	0,14	0,15
0,500	0,40	0,44	0,46
0,250	1,09	1,12	1,08
0,143	1,96	1,88	1,84
0,091		3,09	
N	$C_4H_9OH$	изо- $C_3H_7OH$	изо- $C_4H_9OH$
0,770	0,12	0,14	0,16
0,500	0,44	0,56	0,40
0,250	0,98	1,34	0,73
0,143	1,82	-	1,90

В случае систем спирты-нитробензол также имеет место резкое падение константы скорости с уменьшением концентрации спирта. На рис. I приведена зависимость  $\lg k_N$  от  $N$  для этанола. Аналогичного вида зависимости получаются и для остальных спиртов.

Величины  $\lg k_N/k_I$  в случае систем спирты-нитробензол отличаются от того, что имело место в случае систем

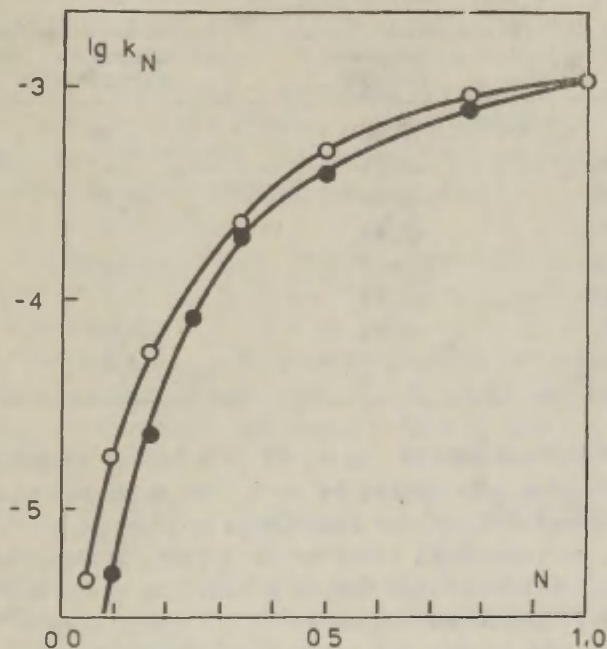


Рис. I

Зависимость  $\lg k_N$  от молярной доли  $N$  этанола в системах этанол-нитробензол (O) и этанол-бензол (●) при  $120^\circ\text{C}$ .

спирты-бензол, в случае различных спиртов они также равны друг другу в пределах возможных ошибок (см. табл. 4).



В табл.4 приведены средние значения  $\lg k_N/k_I$  для смесей спиртов (за исключением изо-пропилового) с бензолом и с нитробензолом (исключая данные для изо-бутилового спирта).

Таблица 4

Усредненные значения величины  $\lg k_N/k_I$   
N - молярная доля спирта

N	система	
	спирты-бензол	спирты-нитробензол
0	0,00	0,00
0,770	-0,14	-
0,500	-0,43	-0,38
0,250	-1,07	-
0,167	-	-1,21
0,143	-1,88	-
0,091	-3,09	-1,71
0,0475	-	-2,49

Вид зависимости  $\lg k_N$  от N в случае данной реакции отличается существенно от того, что имело место в тех же средах для реакции сольволиза трет.- $C_4H_9Cl$ <sup>5</sup>. Отсутствие прямолинейных участков на кривых, приведенных на рис.1, исключает влияние только полярности среды хотя бы в некотором диапазоне изменения концентрации спирта<sup>4,5</sup>. В связи с этим формальная схема влияния смешанного растворителя не может основываться на предположении об однотипности обоих компонентов - спиртов с одной стороны и бензола или нитробензола с другой стороны. Если предположить, что взаимодействие реагента и активированного комплекса со спиртами происходит по одному однородному механизму, а с бензолом или нитробензолом - по другому однородному механизму, должно соблюдаться следующее соотношение<sup>4</sup>

$$\lg \frac{k_{iN1r}}{k_{i10-}} = \frac{1}{2,3RT} \left\{ \left[ \varphi_N + (1 - \varphi_N / \varphi_0) Z_1 \right] \Delta X_1 + \varphi_N (1 + Z'_r) \Delta X'_1 \right\} \quad (1)$$

где  $k_{iN1r}$  — константа скорости реакции для  $i$ -го спирта в смеси  $i$ -го спирта с компонентом  $r$ , при молярной доле спирта, равной  $N$ ;  $k_{i10-}$  — константа скорости реакции для  $i$ -го спирта ( $R_1OH_2^+ Cl^-$ ) в чистом стандартном спирте,  $\varphi_N$  — функция от  $N$ , отражающая взаимодействие реагента растворителями типа спиртов,  $\varphi_0 = \varphi_N$  при  $N = 0$ ,  $\varphi_N$  — то же для растворителей типа бензола и нитробензола,  $Z_1$  — постоянная, характеризующая  $i$ -ый спирт в качестве растворителя,  $Z'_r$  — то же для компоненты растворителя, обозначенного через  $r$  (типа бензола или нитробензола),  $\Delta X_1$  — постоянная, характеризующая чувствительность реакции к влиянию со стороны растворителей типа спиртов,  $\Delta X'_1$  — то же по отношению к компоненту  $r$ .

По определению для спирта, избранного в качестве стандартного ( $i = 0$ ),  $Z_0 = 0$ ,  $X_0 = X'_0 = 1$ . Для стандартного компонента типа  $r$  ( $r = 0$ ):  $Z'_0 = 0$ .

Величина  $k_{i10-}$  по понятным причинам не поддается экспериментальному определению. В этой связи мы будем пользоваться следующим уравнением, которое легко получается из (1):

$$2,3RT \lg \frac{k_{iN1r}}{k_{i11-}} = (\varphi_N - \varphi_N / \varphi_0 Z_1) \Delta X_1 + \varphi_N (1 + Z'_r) \Delta X'_1 \quad (2)$$

Здесь через  $k_{i11-}$  обозначена константа скорости для  $i$ -го спирта в нем же самом в качестве растворителя.

Независимость величин

$$\lg k_N / k_1 = \lg \frac{k_{iN1r}}{k_{i11-}}$$

от природы спирта указывает на то, что  $Z_1 = 0$ ,  $\Delta X_1 = \Delta X'_1 - 1$  при всех значениях индекса  $i$ . Следовательно уравнение (2) в данном конкретном случае упрощается:

$$2,3 RT \lg \frac{k_{iNir}}{k_{ili-}} = \varphi_N + \psi_N (1 + Z'_r) \quad (3)$$

Если выбрать бензол в качестве стандартного компонента типа  $r$  ( $Z'_o = 0$ ), то для смесей спиртов с бензолом мы имеем:

$$2,3 RT \lg \frac{k_{iNio}}{k_{ili-}} = \varphi_N + \psi_N \quad (4)$$

Вычитая (4) из (3), получим:

$$2,3 RT \lg \frac{k_{iNir}}{k_{iNio}} = \psi_N Z'_r \quad (5)$$

(индекс  $r$  относится к нитробензолу, индекс  $o$  — к бензолу).

Следовательно, формальная схема, допускающая два различных механизма взаимодействия с обоими компонентами растворителя соблюдается, причем в существенно упрощенном виде. А именно, взаимодействие реагента (ионная пара  $R_1OH_2^+ Cl^-$ ) и активированного комплекса, имеющего, по всей вероятности сходное строение, со спиртами, не зависит ни от заместителя  $R_1$  в протонизованной молекуле спирта, ни от спирта, взятого в качестве растворителя. Следовательно ни взаимодействие со спиртами, ни с бензолом или нитробензолом не обусловлены полярностью среды, хотя и скорость реакции падает симбатно с уменьшением полярности среды. Остается предполагать, что как концентрационная функция  $\varphi_N$  так и  $\psi_N$  связаны со специфической сольватацией реагента и (или) активированного комплекса.

Имеющиеся экспериментальные данные не позволяют вычислять значений концентрационных функций  $\varphi_N$  и  $\psi_N$  и постоянной  $Z'_r$  для нитробензола по отдельности. Функции  $(\varphi_N + \psi_N)$  и  $\psi_N Z'_r$  приведены на рис.2. Очевидно,  $\psi_N$  не находится в линейной зависимости от  $N$ . Если бы такая зависимость имела бы место для  $\varphi_N$ , то должна была бы выполняться линейная зависимость между величинами

$(I - N)/(\varphi_N + \psi_N)$  и  $\psi_N Z'_r/(\varphi_N + \psi_N)$ , чего в действительности не наблюдается.

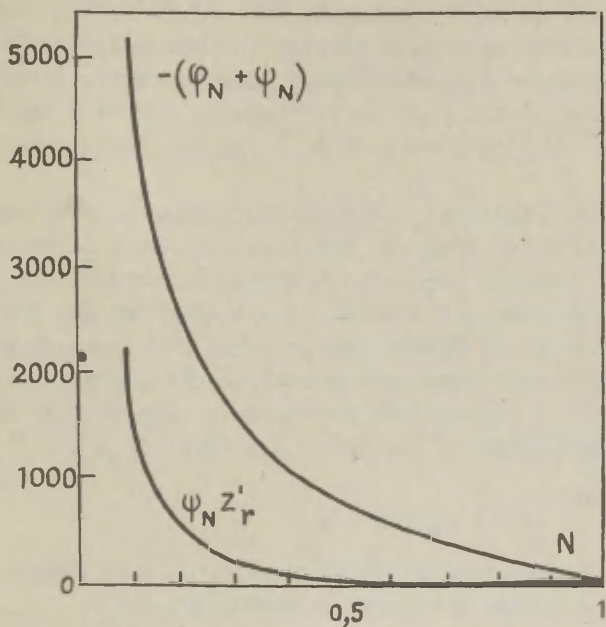
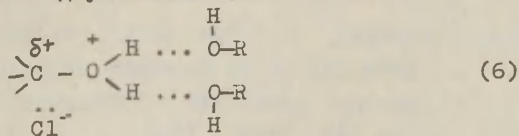


Рис. 2

Виды зависимостей  $(\varphi_N + \varphi_N')$  и  $\varphi_N \frac{Z'_T}{T}$  от молярной доли  $N$  спирта.

В чем состоит механизм взаимодействия со спирта-ми, на основании вида функции  $\varphi_N$  точно установить нельзя. В качестве одной из возможных можно обсудить следующую схему. Протонизованная молекула спирта связана с водородными связями с двумя молекулами спирта:



По элементарным соображениям эти водородные связи должны быть сильнее в активированном состоянии и, тем самым, способствовать прохождению реакции. С другой стороны эти связи тем сильнее, чем больше степень ассоциации спирта, то есть свободная энергия сольватации активированного состояния больше при больших концентрациях спирта. Таким образом разбавление спирта бензолом или нитробензолом влияет через нарушение ассоциации спирта.

Что касается меньшего тормозящего действия нитробензола по сравнению с бензолом, то здесь могут иметь значение основные свойства первого. Показано<sup>6</sup>, что нитрогруппа обладает основным характером уже при умеренных кислотностях. Поэтому нитробензол может занять место спирта в ассоциатах последнего, частично нейтрализуя таким образом последствия разбавления спирта. Этим можно было бы объяснить положительный знак  $\psi_{N^+Z^-}$ .

### В ы в о д ы

1. Измерена скорость реакции  $HCl$  с шестью спиртами в смесях последних с нитробензолом.

2. Рассмотрена возможность приложения формальной количественной теории в случае зависимости скорости указанной реакции от состава растворителя.

### Л и т е р а т у р а

1. А.О. Кыргесаар, В.А.Палы, Уч.записки Тартуского гос.ун-та, 95, 3 (1960).
2. В.А. Палы, А.И. Адермани, А.О. Кыргесаар, Уч.зап. Тартуского гос.ун-та, 95, 24 (1960).
3. А.О. Кыргесаар, В.Г.Тимотхеус, В.А.Палы, "Труды конференции по проблеме применения корреляционных уравнений в органической химии", т.1, стр.265, Тарту, 1962.

4. В.А. Палы, настоящий сборник, I, вып. I, 128 (1964).
5. В.А. Палы, А.О. Кыргесаар, настоящий сборник, I,  
вып. I, 140 (1964).
6. Д.Л. Халдна, Х.И. Куура, Х.Э. Лаанесте, Р.К. Пюсс,  
И. физ.хим., 38, 863 (1964).



The Dependence of the Rate Constants on the Nature and  
the Composition of the Solvent

VI. The reaction between HCl and Aliphatic Alcohols in  
the Alcohol-Benzene and Alcohol-Nitrobenzene Mixtures

V.A. Palm, A.O. Kõrgesaar  
Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 7, 1964

S u m m a r y

It was shown by us previously that the measured first order rate constants of the reaction between HCl and ROH equal the doubled unimolecular rate constant for the ion pairs  $\text{ROH}_2^+ \cdot \text{Cl}^-$  decomposition<sup>1,2</sup>. In further investigation of this reaction the kinetics in the alcohol-benzene mixtures for 6 aliphatic alcohols was investigated<sup>3</sup>. In this study the results of the further study of this reaction are presented and the applicability of the formal theory of the reactivity - solvent composition dependence<sup>4,5</sup> is discussed.

E x p e r i m e n t a l

The rate constants for six aliphatic alcohols in their mixtures with nitrobenzene were measured at 120° using the ampoule technique described previously<sup>1</sup>. In Table 1 the results for ethanol-nitrobenzene are represented ( $k$  in  $\text{sec}^{-1}$ ). By  $N$  the molar fraction of alcohol is denoted,  $N_{\text{HCl}}/N$  is the ratio of molar fraction of HCl and alcohol. In Table 2 the results for other alcohols are listed.

Discussion

There exists not only the linear dependence between  $\lg k_N$  values for different alcohols<sup>3</sup>, if the

alcohol-benzene systems are considered, but the  $\lg k_N/k_1$  values do not depend on the nature of the alcohol ( $k_1$  is the rate constant in pure alcohol), as it is shown by data in Table 3. In the systems alcohol-nitrobenzene the considerable decrease of the rate constant by the decrease of the alcohol concentration is also observed (Fig.1, ● - ethanol benzene, ○ - ethanol nitrobenzene). The  $\lg k_N/k_1$  values are equal for different alcohols, too. But they are different comparing with the analogous quantities for ethanol benzene system.

There are no linear regions on the curves represented in Fig.1. This is the proof that the concentration intervals, where the solvent polarity changes could be considered as the only reason for the reaction rate-solvent composition dependence, are absent. So the situation has no analogy with that was observed in the case of the *t*-BuCl solvolysis<sup>3</sup>. Consequently there should be different mechanisms for solute-solvent interaction represented, one for alcohols and another for benzene or nitrobenzene. Assuming the interaction between reagent (activated state) and alcohols being homogeneous (single mechanism), and the interaction between reagent and benzene or nitrobenzene as well, the eq.(1)<sup>4</sup> should be obeyed ( $k_{iNir}$  is the rate constant for *i*-th alcohol in the mixture of *i*-th alcohol with the component *r*, the molar fraction of the *i*-th alcohol being *N*,  $k_{i10}$  is the rate constant for *i*-th alcohol ( $R_1-OH_2^+ \cdot Cl^-$ ) in the pure standard alcohol (*i*=0), by  $\varphi_N$  the function on *N*, connected with the interaction mechanism with alcohols is denoted,  $\psi_N$  is analogous function, connected with the interaction mechanism with the components *r*,  $z_1$  is interaction constant for the *i*-th alcohol,  $z'_r$  denotes the analogous quantity for the component *r*,  $x_1$  is the susceptibility parameter of the *i*-th alcohol considered as reagent ( $R_1-OH_2^+ \cdot Cl^-$ ), if its interaction with alcohols is considered,  $\Delta x_1$  is the ana-

logous parameter for the interaction with the components from the set  $r$ ). Considering the fact that the value of  $k_{ilo-}$  is not experimentally measurable, the eq.(2) derived from (1) could be used in fact only (through  $k_{ili-}$  the rate constant for  $i$ -th alcohol in pure  $i$ -th alcohol is denoted). The independence of the value  $\lg k_N/k_1$  of the nature of alcohol reduces eq.(2) to the eq.(3).

For the alcohols - nitrobenzene systems eq.(3) could be represented now as eq.(4) (benzene is choosed to be a standart component  $r$ ). Substracting the eq.(4) from the eq.(3) the eq.(5) could be obtained (subscribts  $r$  and  $0$  denote nitrobenzene and benzene respectively).

Consequently the above mentioned formal scheme is consistent with the experimental data and could be even considerably simplified as it was shown. The interaction of the reagend ( $R_1OH_2^+ Cl^-$ ) or of the activated state with alcohols do not depende neither on the substituent  $R_i$  in the protonated molecule of alcohol or the nature of alcohol considered as solvent.

The plot of the functions ( $\varphi_N + \psi_N$ ) and  $\varphi_N Z_T^+$  vs.  $N$  is nonlinear (Fif.2). It could be prooved the  $\varphi_N$  also being nonlinear on  $N$ . So both the concentration functions  $\varphi_N$  and  $\psi_N$  are not connected with the polarity of medium. Consequently some kinds of specific solute-solvent interactions should be presented.

It seems to be possible to say only a little more definitely about there interaction mechanisms. One of the possible interpretations is the following. The protonated alcohol molecule is bonded by means of hydrogen bonding with other molecules of alcohol as represented on the scheme (6). When the alcohol molecules are associated, the hydrogen bonding will be stronger. As in the activated state this hydrogen bonding should be more intense comparably with the initial state the rate will decrease if the alcohol concentration decreases.

The interaction with nitrobenzene should be in some connection with the presence of the  $\text{NO}_2$  group. It may be the basicity of  $\text{NO}_2$  that is shown to be important in quite moderate acidic mediums<sup>6</sup>. So the nitrobenzene could substitute the alcohol in the associates of the latter and this could be the reason of positive values of  $\psi_{N_1}^{Z'}$ , at the same time when  $\varphi_N$  is negative.

# ИССЛЕДОВАНИЕ РЕАКЦИИ ИОНИЗАЦИИ НИТРОЭФИРА В НЕВОДНЫХ СРЕДАХ

Х.Р. Тимотхеус, А.И. Тальвин

Тартуский государственный университет  
лаборатория химической кинетики и катализа,  
гор.Тарту, Эст.ССР

Поступило 5 сентября 1964 г.

Исследования кинетики и термодинамики реакции разрыва углерод-водородной связи псевдокислот посвящено много работ. Хотя наибольший практический интерес представляют при этом неводные среды как растворители для проведения различных синтезов с участием карбанонов, все количественные исследования относятся к водной среде. В связи с этим нами была сделана попытка получить представление о закономерностях реакции разрыва углерод-водородной связи в зависимости от условий среды. В настоящей работе приведены результаты исследования влияния состава смеси ацетонитрил-метанол, а также влияния природы заместителей в третичных алифатических аминах, на константы равновесия реакции между этиловым эфиром нитроуксусной кислоты и третичными алифатическими аминами.

## Э к с п е р и м е н т а л ь н а я   ч а с т ь

### Реактивы.

Этиловый эфир нитроуксусной кислоты (нитроэфир) был синтезирован из ацетоуксусного эфира<sup>1</sup> и многократно перегнан в вакууме, отбиралась фракция кипящая при  $83,0^{\circ} \pm 0,5^{\circ}/7,5$  мм рт.ст.;  $d_4^{20} = 1,2008$ ;  $n_D^{20} = 1,4248$

Диметил-трет-бутиламин был синтезирован из трет-бутанола<sup>2,3</sup> и дважды перегнан; отбиралась фракция  $89,5^{\circ} \pm 0,1^{\circ}/752$  мм рт.ст.,  $d_4^{20} = 0,7424$ ;  $n_D^{20} = 1,4046$ .



Диметил-изоамиламин был синтезирован из бензиламина<sup>3</sup> и дважды перегнан; отбиралась фракция  $181^{\circ}-182^{\circ}/760$  мм рт.ст.;  $d_4^{20} = 0,8988$ ;  $n_D^{20} = 1,5019$ .

Диметил-эаноламин был синтезирован из этаноламина<sup>3</sup>, освобожден от воды азеотропной перегонкой с бензолом и дважды перегнан; отбиралась фракция  $134,5^{\circ} \pm 0,3^{\circ}/759$  мм рт.ст.;  $d_4^{20} = 0,8885$ ;  $n_D^{20} = 1,4297$ .

Диметил- $\beta$ -хлорэтиламин был синтезирован из диметилэаноламина<sup>4</sup> (см. выше) и перегнан в вакууме; отбиралась фракция  $32,5^{\circ} \pm 0,5^{\circ}/8,1$  мм рт.ст.;  $n_D^{20} = 1,4290$ .

Все амины сушились перед первой перегонкой над твердым NaOH, а перед второй перегонкой - над металлическим Na, за исключением диметил- $\beta$ -хлорэтиламина, который сушился только над NaOH. Перегонки велись на маленькой колонке Вигре (5 тарелок). Чистота аминов проверялась газовой хроматографией. Отсутствие активного водорода проверялось эфирным раствором бромистого этилмагния (проба на отсутствие следов воды и вторичных аминов).

Ацетонитрил ("экспериментальный") сушился многократно над  $P_2O_5$  и перегнался на ректификационной колонке<sup>5</sup> (5 тарелок); отбиралась фракция  $81,6^{\circ} \pm 0,1^{\circ}/760$  мм рт.ст.;  $d_4^{20} = 0,7821$ ;  $n_D^{20} = 1,3441$ ; т.пл. =  $-45,5^{\circ}$ .

Метанол ("хч") сушился над CaO и метилатом магния; перегнался на ректификационной колонке<sup>6,7</sup>, отбиралась фракция  $64,7^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ ;  $d_4^{20} = 0,7921$ ;  $n_D^{20} = 1,3285$ .

Тетраэтиламмоний иодистый ("хч") был трижды перекристаллизован из воды и сушился под вакуумом 1 мм рт.ст. в течение 6 часов.

Определение констант равновесия проводились на полярографе LP-55 со специальной приставкой, позволяющей вести запись полярограмм на ленту самопишущего электронного потенциометра ПСИ. Полярографическая ячейка вместительностью 20 мл была снабжена 4 горлышками со шлифами ИШ-14,5, водяной рубашкой для термостатирования и тщательно опритертым краном внизу. Ртутный капельный электрод был



снабжён стеклянной лопаточкой для принудительного отрыва капель<sup>8</sup>. В качестве электрода сравнения применялся ртутный анод. Водород для продувания исследуемого раствора получался в электролизере. Промывалка для насыщения водорода парами исследуемой смеси термостатировалась. Все опыты проводились при температуре  $25,0^{\circ} \pm 0,1^{\circ}$ .

Растворы нитроэфира в ацетонитриле и в метаноле с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3} \text{ М}$  смешивались прямо перед опытом в измерительной ячейке. Для каждого амина опыты проводились при следующих объемных отношениях  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ : 1:0; 50:1; 50:3; 5:1; 5:2; 1:1; 2:5; 0:1. В качестве фона для полярографирования применялся иодистый тетраэтиламмоний с концентрацией 0,05М.

Объём исследуемого раствора в ячейке составлял 5–15 мл. Амин прибавлялся при помощи микрошприца, который взвешивался до и после введения пробы амина в ячейку. Количество введённого амина выбиралось с таким учетом, чтобы концентрация амина в исследуемом растворе была  $1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2} \text{ М}$ . Перед введением в ячейку амин продувался водородом в специальной промывалке (5 мин.), а исследуемый раствор нитроэфира – в измерительной ячейке (10 мин). После введения пробы амина в ячейку и перемешивания полученного раствора током водорода (10–20 сек) в течение всего опыта над исследуемым раствором подавался водород. Все шлифы смазывались той же смесью ацетонитрила и метанола, в которой проводились измерения; эта же смесь помещалась и в промывалке для насыщения водорода парами растворителей. Полностью удалить кислород из исследуемого раствора не удавалось, поэтому было невозможно работать при начальных концентрациях нитроэфира ниже  $10^{-3} \text{ М}$ , из-за помех со стороны волны кислорода.

Для предотвращения проникновения воды в исследуемый раствор из электрода сравнения оказалось возможным применить в качестве электрода сравнения ртутный анод. (Применение каломелевого электрода с промежуточной насадкой при-

водило к заметному увлажнению раствора).

Константы равновесия вычислялись по формуле:

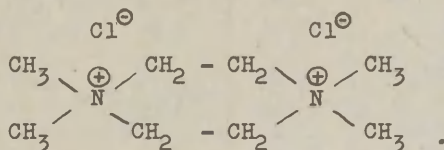
$$K = \frac{(C_o - c)^2}{c \cdot [C_o' - (C_o - c)]},$$

где  $C_o$  - начальная концентрация нитроэфира.

$c$  - равновесная концентрация нитроэфира

$C_o'$  - начальная концентрация амина.

Каждая концентрация нитроэфира определялась по трём полярограммам, причём каждая константа равновесия определялась при трёх концентрациях амина, за исключением диметил-β - Cl -этиламина, ввиду быстрой димеризации с образованием



В этом случае проводилось только одно определение константы равновесия при каждом соотношении  $\text{CH}_3\text{CN}$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Результаты опытов приведены в табл. I и на рис. I.

## Обсуждение результатов

Как видно из рис. I, константы равновесия реакции между нитроэфиром и аминами в смесях ацетонитрил-метанол в общем уменьшаются с увеличением концентрации ацетонитрила в реакционной среде. Это согласуется с представлением, что анионы в полярных апротонных растворителях сольватированы слабее и имеют повышенную реакционную способность.

Одновременно рис. I свидетельствует о том, что зависимость  $\lg K$  от  $N$  нелинейна и относительная  $\lg K$  при постоянстве заместителя зависит не только от полярности среды<sup>9,10</sup>. Кроме того, эта зависимость для различных аминов несимбатна. При переходе от метанола ( $N = I$ ) к ацето-

Таблица I

Значения  $\lg K$  реакции между нитроэфиром и аминами в зависимости от строения амина и состава среды

Молярная доля $\text{CH}_3\text{OH}$ в смеси	$\lg K$				
	Диметил- т-бутил-	Диметил- изоамил-	Диметил- бензил-	Диметил- этанол-	Диметил- $\beta$ -Cl- этил-амин
0	-2,24 $\pm 0,04$	-3,55 $\pm 0,03$	-4,20 $\pm 0,02$	-2,80 $\pm 0,03$	-2,96
0,025	-2,69 $\pm 0,02$	-3,20 $\pm 0,02$	-3,60 $\pm 0,05$	-3,09 $\pm 0,04$	-
0,072	-2,67 $\pm 0,01$	-2,82 $\pm 0,01$	-3,18 $\pm 0,01$	-3,47 $\pm 0,03$	-2,94
0,205	-2,17 $\pm 0,07$	-2,22 $\pm 0,02$	-2,89 $\pm 0,01$	-2,53 $\pm 0,08$	-2,73
0,341	-1,67 $\pm 0,03$	-2,05 $\pm 0,04$	-2,66 $\pm 0,04$	-2,13 $\pm 0,05$	-2,56
0,563	-1,13 $\pm 0,01$	-1,62 $\pm 0,01$	-2,63 $\pm 0,03$	-1,81 $\pm 0,02$	-2,59
0,764	-1,01 $\pm 0,01$	-1,37 $\pm 0,02$	-2,46 $\pm 0,04$	-1,55 $\pm 0,05$	-2,68
1,000	-0,70 $\pm 0,07$	-1,19 $\pm 0,06$	-2,05 $\pm 0,05$	-1,14 $\pm 0,05$	-2,71

нитрилу ( $N = 0$ ) изменяется также относительная реакционная способность аминов. Если  $\lg K$  аминов при  $N = 1$  располагаются в ряд

трет- $\text{C}_4\text{H}_9 > \text{НОСН}_2\text{CH}_2 > \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11} > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \text{ClCH}_2\text{CH}_2$ ,  
то при  $N = 0,025$  -

трет- $\text{C}_4\text{H}_9 > \text{изо-}\text{C}_5\text{H}_{11} > \text{ClCH}_2\text{CH}_2 > \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 > \text{НОСН}_2\text{CH}_2$   
и при  $N = 0$  -

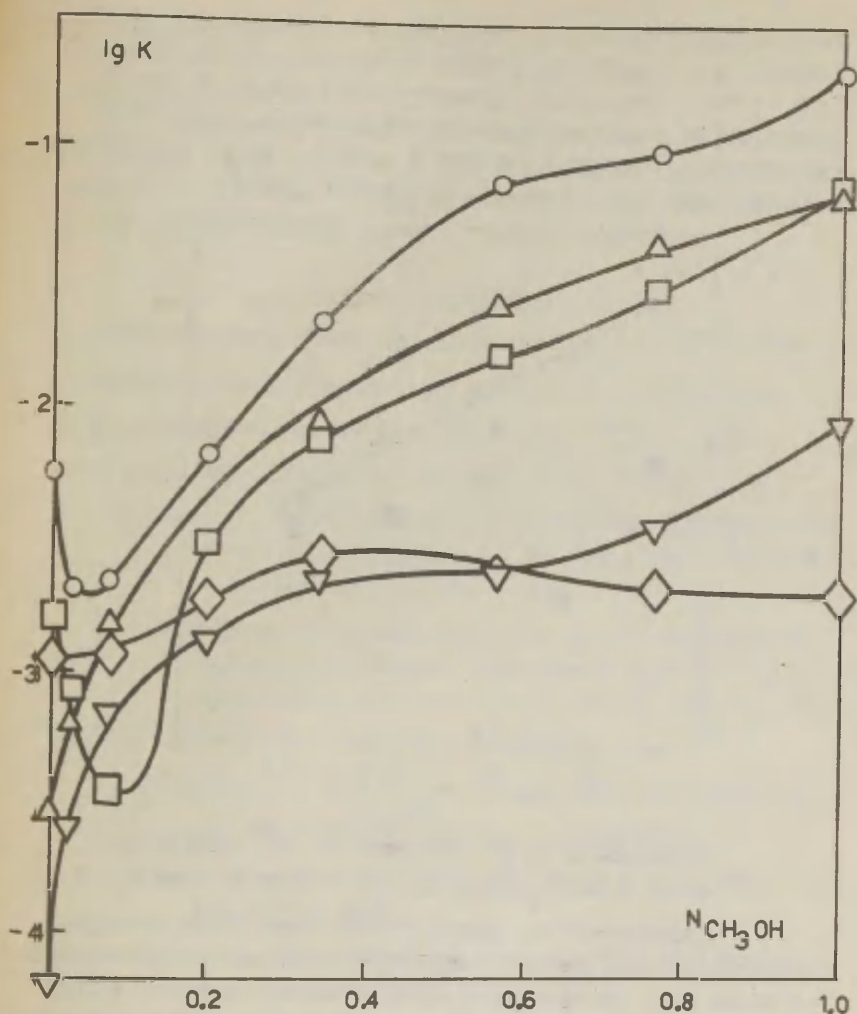


Рис. I

Значения  $\lg K$  реакции между нитроэфиром и аминами  
в зависимости от амина и среды

- - диметил-*t*-бутиламин
- - диметил-этаноламин
- ◇ - диметил-β - Cl -этиламин
- △ - диметил-изоамиламин
- ▽ - диметилбензиламин

трет- $C_4H_9$  >  $HOCH_2CH_2$  >  $ClCH_2CH_2$  > изо- $C_3H_7$  >  $C_6H_5CH_2$ .  
 Несмотря на возможность коррелировать полученные значения  $\lg K$  с величинами  $\sigma^*$  соответствующих аминов в чистом метаноле (за исключением диметиламиноламина, содержащего два центра основности), данные в средах с малым содержанием метанола такой корреляции не поддаются (рис.2).

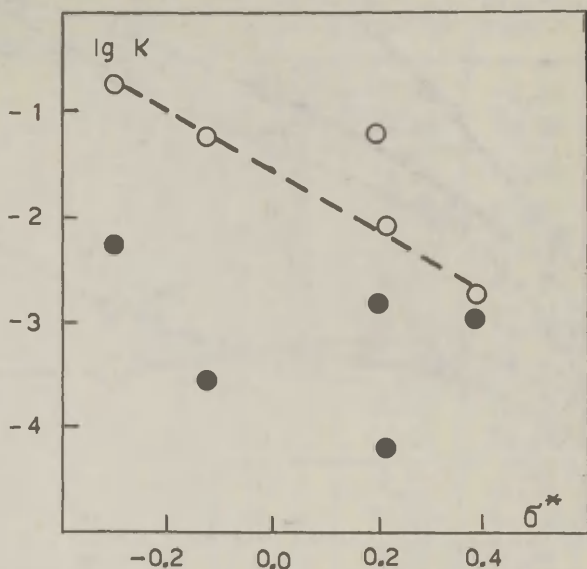


Рис.2.

Зависимость  $\lg K$  от величины  $\sigma^*$  заместителя R в  $RN(CH_3)_2$ : ○ — при N = I и ● — при N = O

Следовательно, данная реакционная серия не коррелируется ни относительно структуры реагента, ни относительно каких либо свойств растворителя по отдельности. Исходя из этого можно предполагать, что она представляет тип реакции, где решающим фактором является специфическая сольватация<sup>II</sup>, приводящая к сильному взаимодействию свойств среды и структурных факторов. Поэтому при замене растворителя или

заместителя происходит переход от одного специфически сольватированного состояния реагентов к другому и по существу мы имеем дело с различными реакциями.

Полученные данные пока недостаточны для расшифровки природы этого взаимодействия и исследование влияния заместителей и состава среды на константы равновесия и скорости рассматриваемой реакции будет продолжено.

#### Цитированная литература

- I. Bouveault, Wahl, Bull.soc.chim.France, (3), 31, 853 (1904).
2. Синтезы орг.препаратов, т.4, ИЛ, Москва, 1953, стр.105.
3. Препаративная орг.химия, ГХИ, Москва, 1959, стр.809.
4. Синтезы орг.препаратов, т.4, ИЛ, Москва, 1953, стр.167.
5. J.F.Coetzee, G.P.Cunningham, D.K.McGuire, G.R.Padmabhan, Anal.Chem., 1962, Aug., 1139; W.S.Muney, J.F.Coetzu, J.Phys.Chem., 66, 89 (1962).
6. А.О. Кыргесаар, В.Х.Тимотхеус, В.А.Пальм, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в орг.химии, т.1, Тарту, 1962, стр.265.
7. H.Lund, J.Bjerrum, Ber., 64, 210 (1931).
8. С.Г.Майрановский, Ф.С.Титов, Ж.анал,хим., 15, 121 (1960).
9. Е.С.Рудаков, Кинетика и катализ, 3, 18 (1962).
10. В.А.Пальм, Реакционная способность орг.соединений, т.1, вып.1, 128 (1964).
11. Н.А.Измайлов, Электрохимия растворов, Изд.Харьковского ун-та, Харьков, 1959.



The Study of the Ionization of Ethyl Nitroacetate in  
non-aqueous Mediums

H. Timotheus, A. Talvik

Chemical Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 5, 1964

S u m m a r y

The equilibrium constants of the reactions of dimethyl-tert-butylamine, dimethyl-isoamylamine, dimethylbenzylamine, dimethyl-ethanolamine and dimethyl- $\beta$ -chloroethylamine with ethyl nitroacetate were measured polarographically in acetonitrile, in methanol and in their various mixtures. The measurements were carried out at 25°. The results obtained are presented in the Table (see the Russian text).

The equilibrium constants were considerably smaller in mediums containing more acetonitrile (Fig.1). The plot of  $\lg k$  values vs.  $N$  was not linear. Relative reactivities of amines varied depending on  $N$ : at  $N=1$   $\lg K$  of amines decreased in the order tert -  $C_4H_9 > HOCH_2CH_2 > iso-C_5H_4 > C_6H_5CH_2 > ClCH_2CH_2$ , at  $N = 0.025$  tert -  $C_4H_9 > iso-C_5H_4 > ClCH_2CH_2 > C_6H_5CH_2 > HOCH_2CH_2$ , and at  $N = 0$

tert -  $C_4H_9 > HOCH_2CH_2 > ClCH_2CH_2 > iso-C_5H_{11} > C_6H_5CH_2$ . There was no correlation of  $\lg K$  with  $G^*$  values of corresponding R of amines  $RN(CH_3)_2$  at  $N = 0$  (Fig.2), and only a poor one at  $N = 1$ .

О МЕТОДАХ ВЫЧИСЛЕНИЯ КОНСТАНТ ОСНОВНОСТИ  
ИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИХ  
ИЗМЕРЕНИЙ

Ю.Л. Халдна

Тартуский госуниверситет, лаборатория  
химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.ССР

Поступило 23 января 1964 г.

Спектрофотометрический метод является в настоящее время одним из основных методов определения численных значений констант основности ( $K_a$ ). Этим методом определяется соотношение концентрации протонизованного основания к концентрации его протонизованной формы  $\mathcal{J} = [B] / [BH^+]$  в зависимости от кислотности среды [1,2]. Определение численных значений  $\mathcal{J}$  из данных спектрофотометрических измерений не представляет трудностей если: а) молярные коэффициенты погашения протонизованного и непротонизованного основания ( $\epsilon_{BH^+}$ ,  $\epsilon_B$ ) при какой-либо доступной для измерений длине волны  $\lambda_1$  заметно отличаются друг от друга; б) возможно экспериментальное измерение зависимостей  $\epsilon_{BH^+} = \varphi(\lambda)$  и  $\epsilon_B = \varphi(\lambda)$ ; в) при выбранной для вычисления  $\mathcal{J}$  длине волны  $\lambda_1$  не наблюдается сдвига максимума (минимума)  $\epsilon_B$  или  $\epsilon_{BH^+}$  по оси  $\lambda$ , не связанного с процессом протонизации (отсутствие т.н. эффектов среды). При условии выполнения всех этих требований можно вычислять  $\mathcal{J}$  по уравнению [1,2]

$$\mathcal{J} = \frac{[B]}{[BH^+]} = \frac{\epsilon_x - \epsilon_{BH^+}}{\epsilon_B - \epsilon_x} \quad (1)$$

где  $\epsilon_x$  - молярный коэффициент погашения частично протонизованного основания  $B$ .

При исследовании протолитических равновесий встре-

чаются также случаи, когда условия (б) или (в) не выполняются. В работе [3] рассматривается методика определения константы основности в случае невыполнения условия (б). Вычисление численного значения константы основности  $K_a$  существенно усложняется, когда условие (в) не выполняется, т.е. если в спектрах наблюдаются сдвиги, не обусловленные изучаемой протонизацией данного основания. Впервые с таким явлением встречались Л.П.Хамметт и его сотрудники [4,5]. Авторы этих работ [4,5] пользовались двумя методами для преодоления возникших трудностей. Первый из них состоит в том, что в интервале значений  $H_0$ , где  $19 \geq \mathcal{E} \geq 0,05$  величины  $\mathcal{E}_B$  и  $\mathcal{E}_{BH^+}$  рассматривались в первом приближении как постоянные [4,5].

Другим методом, предложенным Хамметтом для вычисления  $K_a$  в условиях, где условие (в) не выполняется, является "перемещение" спектров отдельных растворов по оси  $\lambda$  так, чтобы в координатах  $\mathcal{E}$ ,  $\lambda$  образовалась общая для всех растворов изобестическая точка [5]. После того значения  $K_a$  вычислялись согласно (I). При этом предполагается, что в спектрах всех растворов сдвиги по своей величине  $\Delta \lambda$  одинаковы для всех рассматриваемых длин волн. Однако справедливость этого предположения ничем не доказано. Скорее наоборот: поглощение излучения на разных участках спектра обусловлено разными хромофорами, полосы которых могут вести себя различно при изменении состава среды [6].

В последнее время получил некоторое распространение метод вычисления  $K_a$  из спектрофотометрических данных, предложенный Дэвисом и Гейсманом [7]. По этой методике выбираются две длины волн, так что при  $\lambda_u$   $\mathcal{E}_B \gg \mathcal{E}_{BH^+}$  и  $\lambda_i$   $\mathcal{E}_{BH^+} \gg \mathcal{E}_B$  соответственно. После этого составляют график зависимости  $\mathcal{E}_{\lambda_i} - \mathcal{E}_{\lambda_u}$  от  $H_0$ . В точке перегиба полученной сигмоидной кривой, определяемой как середина т.н. "прямого" участка этой кривой, принимается  $H_0 = pK_a$ . Эта методика, использованная также неоднократно

но Ствардом, Йетсом и другими авторами [8,9,10] страдает двумя недостатками: во-первых, предполагается, что величины  $\varepsilon_{B,\lambda_i}$ ,  $\varepsilon_{B,\lambda_u}$ ,  $\varepsilon_{BH^+,\lambda_i}$  и  $\varepsilon_{BH^+,\lambda_u}$  являются практически постоянными в пределах значений  $19 \gg 3 \gg 0,05$ . Однако, если это предположение действительно выполнялось бы, тогда отпала бы необходимость пользоваться специальным графическим приемом для определения

$K_a$ : соответствующее значение можно тогда вычислить либо на основе (1), либо по методике Розенблата [3]. На самом деле естественно допустить, что наблюдаемые постоянные изменения в значениях  $\varepsilon_B$  и  $\varepsilon_{BH^+}$  (при любых длинах волн) продолжают и в интервале значений  $H_0$ , где основная часть основания В протонируется.

Следует добавить, что определение точки перегиба по середине т.н. "прямого" участка зависимости  $\varepsilon_{\lambda_i} - \varepsilon_{\lambda_u}$  от  $H_0$  не лишен элементов субъективизма. Выбор значений

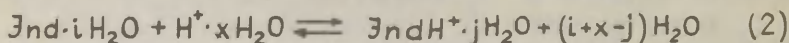
$\lambda_i$  и  $\lambda_u$  производится также в некоторой мере произвольно, что в свою очередь, например в случае м-нитробензамида, ведет к разным значениям  $K_a$ , в зависимости от выбранных значений  $\lambda_i, \lambda_u$  [10,11].

В работе [12] предложена еще одна методика вычисления численного значения  $K_a$  в случае, когда наблюдается сдвиг максимума (минимума)  $\varepsilon_B$  или  $\varepsilon_{BH^+}$  по оси  $\lambda$ , связанный с т.н. эффектом среды. Однако применимость этой методики связано с выполнением специальных требований, предъявляемых к спектру исследуемого вещества 12. В работе Нойса [11] рассмотрены недостатки как указанной, так и некоторых других методик вычисления  $K_a$  из спектрофотометрических данных.

Обсужденные выше недостатки существующих методов вычисления  $K_a$  касались все учета т.н. эффекта среды, т.е. были связаны со случаем, когда величинам  $\varepsilon_B$  и  $\varepsilon_{BH^+}$  не могут быть присвоены постоянные значения. Другим общим недостатком вышеуказанных методов вычисления значений  $K_a$  является то, что в них не нашло отражения влияние гидрата-

ции на положение протолитического равновесия.

Для водных растворов минеральных кислот установлено, что протонизованные молекулы оснований ( $\text{BH}^+$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ) в ряде случаев гидратированы несколькими молекулами воды [13,14,15,16]. По сути дела эти молекулы воды входят в состав соответствующих протонизованных частиц  $\text{BH}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+ \cdot z\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{S} \dots \text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$  [13,14,15]. Поэтому изменение активности воды в переходе от одного раствора к другим также оказывает влияние, наряду с изменением кислотности среды, на положение равновесия протолитической реакции. Так, например, для индикаторов - ароматических аминов, с помощью которых измерена функция кислотности Хамметта  $\text{H}_0$  [1,14] мы имеем:

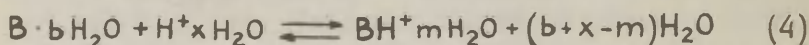


откуда получается выражение для кислотности среды 14 :

$$h_0 = \frac{a_{\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}} (\gamma f)_{\text{Энд} \cdot i\text{H}_2\text{O}}}{a_{\text{H}_2\text{O}}^{i+x-j} (\gamma f)_{\text{ЭндH}^+ \cdot j\text{H}_2\text{O}}} \quad (3)$$

где  $\gamma$  - единичные нулевые коэффициенты активности и  $f$  - концентрационные коэффициенты активности соответственно [17].

В случае измерения константы основности  $K_a$  основания В мы имеем дело с равновесием



для которого константа равновесия дается выражением

$$K_{aB} = \frac{[\text{В} \cdot b\text{H}_2\text{O}] \cdot a_{\text{H}^+ \cdot x\text{H}_2\text{O}} (\gamma f)_{\text{В} \cdot b\text{H}_2\text{O}}}{[\text{ВH}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}] a_{\text{H}_2\text{O}}^{b+x-m} (\gamma f)_{\text{ВH}^+ \cdot m\text{H}_2\text{O}}} \quad (5)$$

Из (3) и (5) мы получим:



$$K_{aB} = \frac{[B \cdot bH_2O] \cdot h_o \cdot a_{H_2O}^{(i-j)-(b-m)} (\gamma_f) B \cdot bH_2O (\gamma_f) \exists nd H^+ j H_2O}{[BH^+ \cdot mH_2O] (\gamma_f) BH^+ \cdot mH_2O \cdot (\gamma_f) \exists nd \cdot i H_2O} \quad (6)$$

Обычно, при условии, что к данным основаниям ( $\exists nd$  и  $B$ ) применим постулат Хамметта [12], константа основности  $K_a$  приравняется с величиной  $K' = h_o [B \cdot bH_2O] / [BH^+ \cdot mH_2O]$ . Другими словами: принимают, что  $a_{H_2O}^{(i-j)-(b-m)} = 1$ ,

т.е.  $i-j = b-m$ . Последнее условие выполняется новидимому только тогда, когда  $\exists nd$  и  $B$  по своему химическому строению близки друг к другу, как, например, ароматические амины между собой. Если  $\exists nd$  и  $B$  принадлежат к разным классам органических соединений, тогда при вычислении  $K_{aB}$  необходимо учитывать возможность, что  $i-j \neq b-m$ . Применяя в случае  $i-j \neq b-m$  метод Дэвиса и Гейсмана [7], можно получить ошибочные значения  $K_{aB}$ . Так, из зависимости  $\epsilon_{li} - \epsilon_{li}$  от  $H_o$ , изображенной на рис. I, получается этим методом  $K_{aB} = 3 \cdot 10^3$ , что  $\sim 3$  раза больше истинного значения  $K_{aB}$ . В первом приближении можно принимать, что этим методом [7] определяется не величина  $K_{aB}$ , а  $K_{aB} \cdot a_{H_2O}^Q$  где  $Q = (b-m) - (i-j)$  и для  $a_{H_2O}$  взято численное значение, соответствующее раствору со значением  $H_o$  в точке перегиба зависимости  $\epsilon_{li} - \epsilon_{li}$  от  $H_o$ . Если значение  $Q$  известно, тогда легко вычислить и  $K_{aB}$ . Однако в настоящее время имеется лишь небольшое число работ, где затрагивается вопрос об определении гидратационного параметра  $Q$  [13, 14, 15, 16]. Как правило, значения  $K_{aB}$  вычисляются без учета гидратационного параметра либо по (I), либо методом Дэвиса и Гейсмана [13, 14, 15, 16]. К сожалению эти численные значения



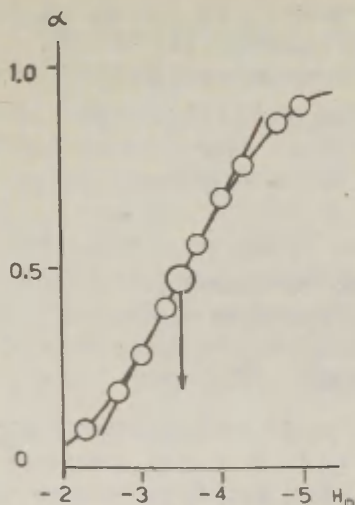


рис. I

Зависимость величины

$$\alpha = \frac{[BH^+ \cdot mH_2O]}{[BH^+ \cdot mH_2O] + [B \cdot bH_2O]}$$

от функции кислотности

$H_o$  в случае  $pK_{aB} = -3.0$   
и  $\varphi = -1$

$K_{aB}$  не имеют того физического смысла, что им приписывают авторы соответствующих работ.

Исходя из вышеуказанных соображений, мы предлагаем нижеследующую методику для обработки результатов спектрофотометрических измерений при определении константы основности  $K_{aB}$  основания  $B$ , отличающегося по своему химическому строению от индикаторов-ароматических аминов, использованных для измерения функции кислотности Хамметта  $H_o$ .

На основе полученных зависимостей  $\varepsilon = f(H_o)$  выбираются ряд значений  $\lambda$ , где разница  $\varepsilon_B - \varepsilon_{BH^+}$  значительно больше случайных ошибок эксперимента. При каждом выбранном значении  $\lambda$  строится график  $\varepsilon = f(H_o)$  (см. рис. 2). Предполагая, что зависимости  $\varepsilon_B$  и  $\varepsilon_{BH^+}$  от  $H_o$  не зависят от процесса протонизации, их можно экстраполировать и на область значений  $H_o$ , где основная до-

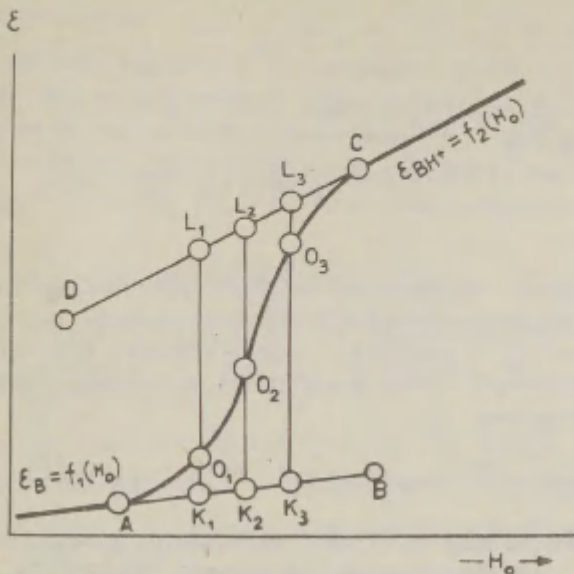


Рис.2

Вычисление константы основности из зависимости

ля основания протонируется, т.е.  $19 \gg \mathfrak{J} \gg 0,05$ . На рис.2 подобной экстраполяции соответствуют отрезки АВ и CD. После этого на кривой AC выбираются около 10 точек ( $O_1, O_2, \dots, O_n$ ), расположенных на примерно равных расстояниях друг от друга. Ординаты точек  $O_1, O_2, \dots, O_n$  пересекаются с прямыми АВ и CD в точках  $K_1, K_2, \dots, K_n$  и  $L_1, L_2, \dots, L_n$  соответственно. Теперь можно пользоваться формулой (I) для вычисления  $\mathfrak{J}$  при значениях  $H_0(O_1), H_0(O_2), \dots, H_0(O_n)$ , так как при  $H_0(O_i)$  можно принимать  $\varepsilon_B = \varepsilon(K_i), \varepsilon_X = \varepsilon(O_i)$  и  $\varepsilon_{BH^+} = \varepsilon(L_i)$ . Легко также заметить, что  $\varepsilon_B - \varepsilon_X = K_i O_i$  и  $\varepsilon_X - \varepsilon_{BH^+} = O_i L_i$  и, следовательно,  $\mathfrak{J}(O_i) = O_i L_i / K_i O_i$ . Для каждой точки получается тогда

$$pK' = H_0 - [Q] = pK_{aB} -$$

$$- Q \lg a_{H_2O} + \lg \frac{(\gamma f)_{B \cdot bH_2O} \cdot (\gamma f)_{jndH^+ \cdot jH_2O}}{(\gamma f)_{BH^+ \cdot mH_2O} \cdot (\gamma f)_{jnd \cdot iH_2O}} \quad (7)$$

Если полученные значения  $pK'$  не обнаруживают заметной зависимости от концентрации минеральной кислоты, т.е.  $pK'(O_1) = pK'(O_2) = \dots = pK'(O_n)$ , можно считать, что: а)  $Q = 0$ , т.е.  $i-j = b-m$  и б) к изученным основаниям применим постулат Хамметта, т.е.

$$\frac{(\gamma f)_{B \cdot bH_2O} \cdot (\gamma f)_{jndH^+ \cdot jH_2O}}{(\gamma f)_{BH^+ \cdot mH_2O} \cdot (\gamma f)_{jnd \cdot iH_2O}} = 1 \quad (8)$$

Однако во многих случаях наблюдается зависимость значений  $pK'$  от концентрации минеральной кислоты [15,17,18,19]. В таком случае полезно составить график зависимости  $pK'$  от  $\lg a_{H_2O}$ , что позволяет определить численное значение гидратационного параметра  $Q$  [14]. Зная величину последнего можно вычислить константу основности (5). Если окажется, что  $Q$  не является постоянной, то это явление связано либо отклонениями от постулата Хамметта, либо изменением состава частиц типа  $B \cdot bH_2O$  и  $BH^+ \cdot mH_2O$  в зависимости от состава среды. В последнем случае процесс протонизации данного основания не описывается лишь одним уравнением (4) и естественно не может быть characterized одной константой равновесия (5).

## ВЫВОДЫ

- 1) Указаны недостатки существующих методов вычисления констант основности из результатов спектрофотометрических измерений в случае зависимости значений  $\epsilon_B$  и  $\epsilon_{BH^+}$

от состава среды.

- 2) Предложена улучшенная методика вычисления констант основности из результатов спектрофотометрических измерений в случае зависимости значений  $\epsilon_{\text{в}}$  и  $\epsilon_{\text{вн}^+}$  от состава среды, учитывающая также специфическую гидратацию частиц, участвующих в процессе протонизации.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

- I. F.A.Long, M.A.Paul, Chem.Rev., 57, 1, (1957).
2. А.И.Гельбоштейн, Г.Г.Щеглова, М.И.Темкин, Х.неорг.химии I, 282, (1956).
3. D.H.Rosenblatt, J.Phys.Chem., 58, 40, (1954).
4. L.P.Hammett, A.J.Deyrup, J.Am.Chem.Soc. 54, 2721, (1932).
5. L.A.Flexser, L.P.Hammett, A.Dingwall, J.Am.Chem.Soc. 57, 2103, (1935).
6. А.Гиллем, Е.Штерн. Электронные спектры поглощения органических соединений, ИЛ, Москва, (1957), 365.
7. C.T.Davis, T.A.Geisman, J.Am.Chem.Soc. 76, 3507, (1954).
8. R.Stewart, K.Yates, J.Am.Chem.Soc. 80, 6355, (1958).
9. R.Stewart, K.Yates, Can.J.Chem. 37, 664, (1959).
10. J.T.Edward, H.S.Chang, K.Yates, R.Stewart, Can.J.Chem. 38, 1518, (1960).
11. D.S.Noyce, M.J.Jorgenson, J.Am.Chem.Soc. 84, 4312, (1962).
12. V.Gold, B.W.V.Hawes, J.Chem.Soc. 1951, 2102.
13. R.W.Taft, J.Am.Chem.Soc. 82, 2965, (1960).
14. J.F.Bunnnett, J.Am.Chem.Soc. 83, 4973, (1961).
15. Ю.Л.Халдна, А.И.Тальвик, Труды конференции по проблемам применения корреляционных уравнений в органической

химия, I, Тарту, (1962), 283.

16. J.T.Edward, J.C.Wang, Can.J.Chem., 40, 966, (1962).
17. Н.А. Измайлов, Электрохимия растворов, Изд.Харьковского ун-та, Харьков, 1959.
18. W.M.Schubert, R.H.Quacchia, J.Am.Chem.Soc., 84, 3778, (1962).
19. N.C.Deno, P.T.Groves, G.Saines, J.Am.Chem.,Soc.,81, 5790, (1959).
20. A.J.Kresge, G.W.Barry, K.R.Charles, Y.Chiang, J. Am. Chem. Soc., 84, 4343, (1962).

# Calculation of the Basicity Constants from Spectrophotometric Data

Ü.L.Haldna

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received January 23, 1964

## Summary

The failures of the widely used methods for calculation of the basicity constants from spectrophotometric data are discussed. The  $pK_a$  values obtained by the methods of Hammett [5] or of Davis, Geisman, Stewart, Yates [7, 10] are not quite correct in the case a lateral in the absorption bands of the protonated or unprotonated base occurs. Besides this all these methods neglect the hydration effects connected with the ionization of the base. The  $pK_a$  values obtained by these methods may be in great error, if the hydration effects take place.

A more correct method for calculating the basicity constants is suggested for a case when a lateral shift in the absorption bands occurs and the hydration effects should not be neglected. The suggested method is derived by on the assumption that the lateral shifts in the molar extinction coefficients of the unprotonated and protonated base takes place independently when the protonization process occurs. According to this assumption the ratio  $[B]/[BH^+]$  for the base B can be calculated by the use of extrapolated values of molar extinction coefficients of any given acidity in an interval where protonization mainly occurs (Fig. 2). The obtained values of  $pK' = H_0 - \lg [B]/[BH^+]$  must be correlated with the logarithm of the water activity in the mixture to check whether relative hydration phenomena take place in the case of a given base.



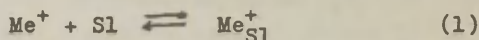
# РАВНОВЕСИЯ ПРИ РЕАКЦИЯХ НАТРИЯ И ЛИТИЯ С ДИФЕНИЛОМ И НАФТАЛИНОМ В ЭЛЕКТРОНОДОНОРНЫХ РАСТВОРИТЕЛЯХ

А. И. Шатенштейн, Э. С. Петров, М. И. Белоусова

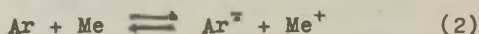
Физико-химический Институт им. Л. Я. Карпова, Москва

Поступило 12 сентября 1964г.

В работе рассматриваются равновесия при реакциях щелочных металлов (Me) с растворами ароматических углеводородов (Ar). Все указанные ниже равновесия взаимосвязаны, так как они сильно зависят от условий сольватации катиона металла (Me) электронодонорным растворителем Sl:



При переходе электрона Me на низшую  $\pi$ -орбиту молекулы Ar образуется анионрадикал ( $\text{Ar}^\cdot$ ):



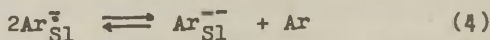
Энергетический баланс реакции (2), протекающей в растворе, записывается уравнением<sup>1)</sup>

$$E = -L - I + \xi + S_{\text{Me}^+} + S_{\text{Ar}^\cdot} + Q \quad (3)$$

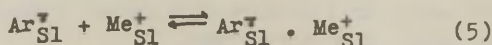
где L и I - теплота сублимации и потенциал ионизации Me,  $\xi$  - сродство молекулы Ar к электрону,

$S_{\text{Me}^+}$  и  $S_{\text{Ar}^\cdot}$  - теплоты сольватации катиона и аниона, причем  $S_{\text{Me}^+} \gg S_{\text{Ar}^\cdot}$ , Q - энергия кулоновского взаимодействия между ионами.

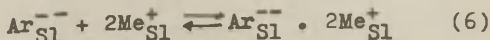
Два анионрадикала могут диспропорционировать с образованием дианиона ( $\text{Ar}^{2-}$ ) и молекулы Ar:



В растворителях с низкой диэлектрической постоянной наблюдается образование ионных пар



и ионных тройников



Изменение свободной энергии ( $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ ) реакции (2), идущей в растворах, характеризуется компенсационным эффектом, так как чем более устойчива координационная связь молекул растворителя с ионом  $Me^+$ , тем больше энергия сольватации, и тем больше убыль энтропии, обусловленная упорядочением молекул растворителя.

При сольватации катионов  $Me^+$  наряду с электронодонорными свойствами растворителей (силой как оснований) важную роль играет стерический фактор<sup>2)</sup>, например, соотношение геометрических параметров ионов  $Me^+$  и молекул  $Sl$ , экранирование в последних электронодонорных атомов, затрудняющее образование координационной связи с ионом. Это обстоятельство наряду с тем, что с увеличением атомного веса  $Me$  абсолютная величина  $S_{Me^+}$  изменяется в противоположном направлении, чем  $L$  и  $T$ , является причиной неодинаковой относительной реакционной способности металлов при проведении реакции (2) в разных растворителях.

Состояние равновесий ионной ассоциации (уравнения 5 и 6) в растворителях с низкой диэлектрической постоянной зависит от радиуса  $Me$  и от степени его сольватации. Сольватация ионов понижает их подвижность и степень ассоциации. Если влияние последнего эффекта на удельную электропроводность ( $\kappa$ ) преобладает, то должно быть соответствие между величиной электропроводности, исправленной на вязкость ( $\kappa/\eta$ ), и значениями термодинамических параметров реакции (2) в тех же растворителях с близкими диэлектрическими постоянными.

Предполагается, что смещение направо равновесия (6) благоприятствует реакции диспропорционирования  $Ar^{\pm}$  (4), так как образование прочных ионных агрегатов компенсирует энергетически невыгодное расталкивание двух электронов в  $Ar^{\pm\pm}$ . Константа равновесия образования  $Ar^{\pm\pm}$  неодинаково зависит от  $Me$  в разных растворителях в связи с тем, что на ионной ассоциации противоположным образом отражаются сила междуюнного взаимодействия и энергия сольватации  $Me$ , уменьшающиеся с ростом его радиуса. При увеличении радиуса

равновесие (4) смещается направо в хорошо сольватирующих растворителях и налево в таких растворителях, где сольватная оболочка не препятствует тесному сближению  $Ag^{--}$  с двумя катионами.

Изложенные соображения обоснованы полученными нами экспериментальными данными, которые суммированы в табл. I-4 и на рис. I и 2. Приняты следующие сокращения названий растворителей: DO - диметилловый эфир диэтиленгликоля, DME - I,2-диметоксиэтан, MEE - I,2-метоксиэтоксиэтан, DEE - I,2-диэтоксиэтан, 1,3-DMPp - I,3-диметоксипропан, 1,2-DMPp - I,2-диметоксипропан, DO - I,4-диоксан, DOL - I,3-диоксалан, THF - тетрагидрофуран, THP - тетрагидропиран, DE - диэтиловый эфир, DMM - диметоксиметан.

Таблица I

Средние значения констант равновесия образования  $NaDPh$

$^{\circ}K$	MEE	1,2-DMPp	THF	DEE	THP	1,3-DMPp
318	0,07	0,07	0,08	-	-	-
313	0,12	0,09	0,10	-	-	-
303	0,28	0,20	0,20	-	-	-
293	0,75	0,49	0,36	0,07	-	-
283	2,55	1,40	0,66	0,11	-	-
273	7,0	5,0	1,50	0,19	0,06	(0,04)
263	-	-	2,90	0,39	0,10	0,12
258	-	-	-	0,61	-	0,20
253	-	-	-	1,25	0,17	0,34
248	-	-	-	2,25	-	0,61
243	-	-	-	8,7	0,29	1,20
238	-	-	-	-	-	2,75
235	-	-	-	-	0,48	-
228	-	-	-	-	0,75	-

В табл. I и на рис. I приведены значения определенных спектрофотометрическим методом констант равновесия (K) реакции образования натрийдифенила ( $NaDPh$ ) в шести

растворителях, осуществленные при большом избытке металла, взятого в виде зеркала, в очень чистых условиях. В DME равновесие (2) полностью смещено направо даже при 323°K, т.е.  $K_{DME} > K_{MEE}$ .

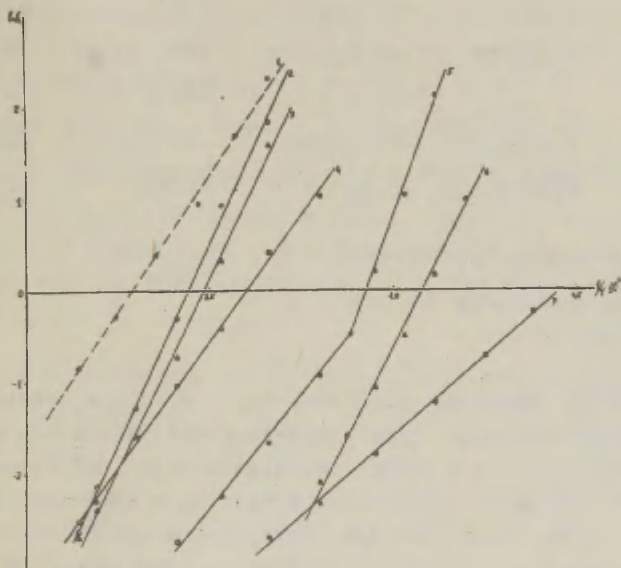


Рис. I. Зависимость логарифма константы равновесия образования  $\text{NaDPh}$  от температуры (°K)

1.  $\text{NaNph}$  в DEE. 2-7 -  $\text{NaDPh}$ . 2 - MEE. 3 - 1,2-DMP, 4 - TMP, 5 - DEE, 6 - 1,3-DMP, 7 - TMP.

В табл. 2 суммированы средние значения  $K_{273^\circ}$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  реакции образования  $\text{NaDPh}$ , а также указаны величины  $\Delta \nu_{\text{OD}}$  сдвига частоты OD-связи в инфракрасном спектре  $\text{CH}_3\text{OD}$  при образовании водородного мостика с молекулой растворителя, дающие представление о его силе как основания<sup>4)</sup>.

Таблица 2

Термодинамические параметры реакции образования  $\text{NaDph}$ 

Растворитель	$K_{273^\circ}$	$\Delta H$ , ккал/м	$\Delta S$ , э.е.	$\Delta V_{\text{OD}}$ , см <sup>-1</sup>
МЭЕ	$7,2 \pm 0,8$	$-17,4 \pm 0,5$	$-60 \pm 2$	95
1,2-DMPp	$4,6 \pm 0,2$	$-16,5 \pm 0,7$	$-58 \pm 3$	96
THP	$1,4 \pm 0,1$	$-11,2 \pm 0,5$	$-40 \pm 2$	115
DME <sup>x)</sup>	$0,2 \pm 0,05$	$-9,6 \pm 0,4$	$-38 \pm 2$	98
DME <sup>xx)</sup>	-	$-22 \pm 1$	$-86 \pm 4$	-
1,3-DMPp	$0,04 \pm 0,005$	$-15,5 \pm 0,3$	$-63 \pm 1$	100
THP	$0,06 \pm 0,005$	$-6,8 \pm 0,2$	$-31 \pm 1$	112

x) В области температур 258-293°K

xx) В области температур 243-258°K

Значительные изменения величины  $K$  и  $\Delta H$  при проведении реакции в разных растворителях свидетельствует о большом вкладе энергии сольватации в энергетику образования  $\Delta G^\circ$  (уравнение 3). Сопоставление названных параметров с величиной  $\Delta V_{\text{OD}}$  показывает, что их изменения при вариировании растворителей нельзя приписать различиям в их основности. При замене  $\text{C}_2\text{H}_5$ -групп в DME ( $\Delta V_{\text{OD}} = 93 \text{ см}^{-1}$ ) на  $\text{C}_2\text{H}_5$  происходит экранирование кислорода. На важную роль стерического фактора указывают также изменения  $K_{273^\circ}$ ,  $\Delta H$  и  $\Delta S$  при переходе от DME к 1,2-DMPp, от DME к 1,3-DMPp, от THP к THP.

Большая величина  $K_{273^\circ}$  ( $10,0 \pm 1,3$  и  $0,2 \pm 0,05$ ), а также  $\Delta H$  ( $-12 \pm 0,5$  и  $-9,6 \pm 0,3$  ккал/м) при реакции образования натрийнафталина ( $\text{NaMph}$ ) по сравнению с  $\text{NaDph}$ , может быть объяснена большим значением членов  $\xi$  и  $\varphi$  в уравнении (3). Величины  $\Delta S$  практически одинаковы ( $-40 \pm 2$  и  $-38 \pm 2$  э.е.) в согласии с представлением о том, что  $S_{\text{Me}^\circ} \gg S_{\text{Ar}^\circ}$ .

В табл.3 сопоставлены относительные равновесные концентрации  $\text{LiDph}$  и  $\text{NaDph}$  в ряде растворителей.  $E_T$  - энергия электронного перехода для главной полосы в спектре бензофенона<sup>5)</sup>, которая уменьшается с увеличением сольватирующей способности растворителей по отношению к иону  $\text{Na}^+$  в той же последовательности, которая установлена для реакций образования  $\text{NaDph}$  и  $\text{NaNph}^{2)}$ . Если расположить растворители по величине равновесной концентрации  $\text{Ar}^-$ , то получаются ряды неодинаковые, когда противоионом является  $\text{Li}^+$  и  $\text{Na}^+$ .

для  $\text{Li}^+$ :  $\text{DME} - \text{THF} - 1,3\text{-DMP} > \text{THF} > \text{DEE} > \text{DOL} > \text{DO}$

для  $\text{Na}^+$ :  $\text{DME} > \text{THF} > \text{DEE} > \text{THF} - \text{DOL} > 1,3\text{-DMP} \gg \text{DO}$ .

Специфика взаимодействия растворителей с катионом металла проявляется в изменении последовательности металлов: в  $\text{THF}$  ( $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ ) а в  $\text{DEE}$  ( $\text{K} \geq \text{Li} > \text{Na}$ ).

Таблица 3

Сравнение сольватирующей способности растворителей

Растворитель	$\text{Li}^+$	$\text{Na}^+$	$E_T$ , ккал/м
DG	100	100 <sup>x</sup>	40,5
DME	100	100 <sup>x</sup>	40,9
THF	100	44	42,2
DEE	45	15	-
THF	80	10	-
DOL	10 <sup>xx</sup>	10	-
1,3-DMP	100	6	-
DO	0	4	44,3
DE	0	1	45,1
DM	0	0	45,3

<sup>x</sup> В смеси с гептаном (1:1 по объему) DG:89; DME:22.

<sup>xx</sup> Быстро наступает разложение.

Сравнение удельной электропроводности, исправленной на вязкость ( $\eta$ , сантипуазы) указывает (табл.4), что степень ассоциации ионов в растворе  $\text{NaNph}$  уменьшается в той же последовательности, в которой повышается



сольватирующая способность растворителей по отношению к иону  $\text{Na}^+$ .

Таблица 4

Электропроводность растворов  $\text{NaNph}$  (0,004 мол/л)  
при 25°C

	DG	DME	THF	MEE	DEE
$\kappa_{25} \cdot 10^6$	22	30	3,5	3	0,4
$\eta_{25} \cdot 10^3$	9,9	4,2	4,7	5,1	6,0
$\kappa_{25} \cdot 10^9$	218	126	16,4	15,3	2,4
2) 6)	5,8	5,5 <sup>x</sup>	6,0 <sup>xx</sup>	-	5,1

<sup>x</sup> 6,87)    <sup>xx</sup> 7,37).

Мы наблюдали, что диспропорционирование анионрадикалов нафталина по уравнению (4) сопровождается исчезновением полос 365 и 810  $\text{m}\mu$  и появлением в спектре поглощения полосы 535  $\text{m}\mu$  (рис.2).

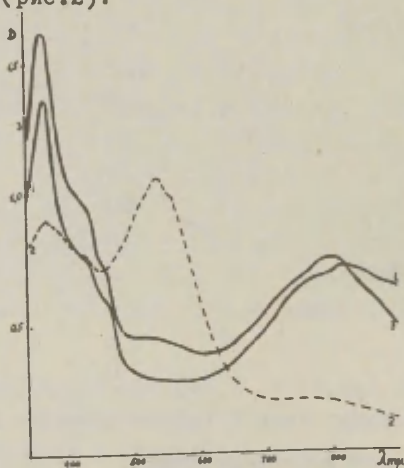


Рис.2. Спектры поглощения растворов: 1.  $\text{NaNph}$  в DME  
2.  $\text{Li}_2\text{Nph} + \text{LiNph}$  в DEE при избытке Li  
3.  $\text{LiNph}$  в DEE при избытке Nph.

Характерная для дианионов нафталина полоса 535 *mμ* исчезает при добавлении избытка **Nph**, красный раствор становится зеленым. Дианионы нафталина образуются при реакции с **Li**, но не с **Na**, и если растворителем является **DEE** или **DG**, но не в **DME** или в **THF**. Следовательно, образованию **Ar<sup>2-</sup>** благоприятствует уменьшение радиуса ионов **Me<sup>+</sup>** и сольватирующей способности растворителей по отношению к катионам (не ниже определенного предела). Сопоставление результатов с литературными данными<sup>3)</sup> показывает, что на зависимость константы равновесия (4) от радиуса **Me<sup>+</sup>** тоже влияют условия его сольватации в соответствии с тем, что сказано выше.

#### Литература

1. M.Szwarc. *Makromol. Chem.* **35**, 132 (1960).
2. А.И.Шатенштейн, Э.С.Петров, М.И.Белоусова, К.Г.Янова, Е.А.Яковлева. *ДАН СССР* **151**, 353 (1963).
3. J.F.Garst, E.R.Zablotny, R.S.Cole. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2257 (1964).
4. И.М.Гинзбург, Э.С.Петров, А.И.Шатенштейн. *ЖОХ* **34**, 2294 (1964).
5. J.F.Garst et al. *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 412 (1964).
6. J.L.Down, J.Lewis, B.Moor, G.Wilkinson. *J. Chem. Soc.* **1959**, 3767.
7. O.Wittig, E.Stahneker. *Ann.* **605**, 69 (1957).

# Reaction Equilibriums of Sodium and Lithium with Biphenyl and Naphthalene in Electronodonating Solvents

A.I.Shatenstein, E.S. Petrov, M.I.Belousova  
L.Y.Karpov Institute of Physical Chemistry, Moscow

Received September 12, 1964.

## S u m m a r y

The present study deals with the equilibrium reaction of alkali-metals (Me) with the solutions of aromatic hydrocarbons (Ar). All the equilibriums involved are inter-related, being strongly dependent on solvation of a cation ( $\text{Me}^+$ ) by an electronodonating solvent (SI) (see eq.(1)).

The electron transfer from Me to the lowest  $\pi$ -orbit of the molecule Ar leads to the formation of the radical-anion  $\text{Ar}^\cdot$  (eq.(2)).

The energetic balance of the reaction (2) proceeding in a solution is expressed by the equation<sup>1)</sup>(3), where L is the heat of sublimation, I - the ionization potential of Me,  $\epsilon$  - hydrocarbon affinity to an electron;  $S_{\text{Me}^+}$  and  $S_{\text{Ar}^\cdot}$  - heats of solution of  $\text{Me}^+$  and  $\text{Ar}^\cdot$  ( $S_{\text{Me}^+} \gg S_{\text{Ar}^\cdot}$ ); Q - coulombic energy of interaction between the solvated ions.

Two  $\text{Ar}^\cdot$  can disproportionate to give a dianion  $\text{Ar}^{2-}$  and a molecule Ar according to the eq.(4).

In solvents with low value of the dielectric constant (D) the formation of ionic pairs (eq.(5)), and triple ions (eq.(6)) occurs.

The change of free energy ( $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ ) of reaction (2) proceeding in various solutions is characterized by a compensation effect. The more stable the bonds of solvent molecules with the  $\text{Me}^+$  ions are the higher the solvation energy is and the more the entropy drop, due to

the partial arrangement of solvent molecules.

Besides the electronodonating ability of a solvent the steric factor<sup>2)</sup> plays an important role in the solvation of  $\text{Me}^+$ , e.g. correlation of geometric parameters of  $\text{Me}^+$ -ions and solvent molecules, screening of electronodonor atoms in the SI, which hinders the formation of coordination bonds, etc. This fact and the reverse change of  $S_{\text{Me}^+}$  value compared with the changes of the L and I values when the atomic weight of  $\text{Me}^+$  is increased accounts for the differences in relative reactivities of metals in reaction (2) in different solvents.

The equilibrium of the ionic associations (5) and (6) in the solvents with low dielectric constants (D) depends on the radius of  $\text{Me}^+$  and on its degree of solvation. The solvation of ions reduces their mobility and their degree of association. If the last effect predominates there must be a correspondence between specific conductivity values correctet for viscosity ( $\frac{\kappa}{\eta}$ ) and thermodynamic parameters of reaction (2) proceeding in solvents with similar D.

It is assumed<sup>3)</sup> that the shift of the equilibrium (6) to the right enhances the degree of the disproportionation of  $\text{Ar}^-$  (4), because the formation of stable ionic aggregates compensates energetically disadvantageous repulsion of two electrons in  $\text{Ar}^{--}$ . The equilibrium constant of  $\text{Ar}^{--}$  formation varies with different metals because the ionic association is oppositly effected by the strength of ionic interaction and by the solvation energy of  $\text{Me}^+$ , both of which decrease with the increase of  $\text{Me}^+$  radius. With an increase of  $\text{Me}^+$  radius the equilibrium (4) shifts to the right in the solvents of high solvating ability and to the left in solvents, the solvating envelope of which does not prevent  $\text{Ar}^{--}$  and two cations from coming into close proximity.

The ideas stated above are substantiated by our experimental results summarized in four tables and in two

figures. The following abbreviations for the solvents are used: diethylene glucol dimethyl ether - DG; 1,2-dimethoxyethane-DME; 1,2-methoxyethoxyethane - MEE; 1,2-diethoxyethane-DEE; 1,3-dimethoxypropane - 1,3 DMP; 1,2-dimethoxypropane - 1,2 DMP; 1,3-dioxalane - DOL; 1,4-dioxane-DO; diethyl ether - DE; tetrahydrofuran - THF; tetrahydropyran - THP.

Table 1 and Fig.1 represent the values of equilibrium constants (K) of sodium-diphenyl (NaDph) formation in six different solvents at temperatures ranging from 228°K to 319°K as determined by the spectrophotometric method. The reaction was carried out with a large excess of Na, forming a mirror on the walls of the reaction vessel.

The reagents in all experiments were highly purified. Equilibrium (2) in DME is shifted completely to the right even at 323°K i.e.  $K_{DME} > K_{MEE}$ .

Table 2 summarizes the average values of  $K_{273}$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  of NaDph-formation and  $\Delta \nu_{OD}$ .  $\Delta \nu_{OD}$  is the frequency shift of the OD-bond in the infrared spectrum of  $CH_3OD$  due to the formation of hydrogen bonds with solvent molecules.  $\Delta \nu_{OD}$  values reflect variations in solvent basicities<sup>4)</sup>. The appreciable changes of K and  $\Delta H$  of the different solvents show the great contribution of solvation energy to the energetics of  $Ar^\bullet$  formation (equation 3). An examination of these values and  $\Delta \nu_{OD}$  values shows that the change of thermodynamic parameters with the change of solvents cannot be related to the differences in solvent basicities. By the substitution of  $C_2H_5$  groups for  $CH_3$  groups in DME there occurs screening of the oxygen atoms. The important role of the steric factor in solvation is also shown at the  $K_{273}$ ,  $\Delta H$  and  $\Delta S$  changes on passing from DME to 1,3 DMP, from DME to 1,2 DMP and from THF to THP.

The higher  $K_{273}$  ( $10,0 \pm 1,3$  and  $0,2 \pm 0,05$ ) and  $\Delta H$  values ( $-12 \pm 0,5$  and  $-9,6 \pm 0,3$  Kcal/mele) of the NaNph-formation as compared with NaDph-formation are



accounted for by the greater  $\epsilon$  - and Q-values shown in equation (3). The value of  $\Delta S$  is practically unchanged ( $-40 \pm 2$  and  $38 \pm 2$  e.u.) in accordance with the notion that  $S_{Me^+} \gg S_{Ar^-}$ .

In Table 3 are presented the relative equilibrium concentrations of LiDph and NaDph in different solvents.  $B_T$  is the energy of electron transfer for the main band of the benzophenone spectrum<sup>5)</sup>.  $E_T$  decreases with the increase of  $Na^+$ -ion solvating ability of the solvent in the same sequence that is found for the reactions of NaDph- and NaNph-formation<sup>2)</sup>. When arranging the solvents according to the values of equilibrium concentrations of  $Ar^-$  one gets a different order for different counter-ions ( $Li^+$  and  $Na^+$ ).

for  $Li^+$ : DME=THF = 1,3 DMPr > THF > DEE > DOL > DO

for  $Na^+$ : DME > THF > DEE > THF = DOL > 1,3 DMPr >> DO.

The specificity of interreaction between solvent and  $Me^+$  shows itself in the sequence of metals:

in THF ( $Li > Na > K$ ) and in DEE ( $K > Li > Na$ ).

The comparison of specific conductivity values corrected for viscosity ( $\kappa\eta$ ) listed in Table 4 shows that the extent of ionic association in the NaNph-solution decreases in the same sequence as the  $Na^+$  ions solvating ability of the solvents increases.

We observed that the disproportionation of Nph radicalanions according to (4) is accompanied by the disappearance of the  $365m\mu$  - and  $810m\mu$  bands and by the appearance of the  $535m\mu$  absorption band (Fig.2).

When a large excess of naphthalene is added the  $535m\mu$  band characteristic of Nph-dianions disappears the red colour of the solution turning green.

Naphthalene dianions are formed by the reaction of Li but not of Na in DEE or DO. This is not the case in DME



and not in THF. Hence the decrease of  $\text{Me}^+$  radius and decrease of  $\text{Me}^+$  solvating ability of the solvent (but not below a certain limit) shifts the equilibrium (4) to the right.

The comparison of our results with the data reported by other authors / 3 / shows that the dependence of the equilibrium constant of reaction (4) on the  $\text{Me}^+$  radius is affected by  $\text{Me}^+$  solvation in accordance with the ideas presented in this work.

## К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ И ПРЕВРАЩЕНИЯХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИАЗОСОЕДИНЕНИЙ

### XXVI. О механизме перегруппировки Фишера-Хеппа

Е.Ю.Беляев, Б.А.Порай-Кошиц

Ленинградский технологический институт имени Ленсовета,  
кафедра красителей, Ленинград Ф-13, Загородный пр., 49

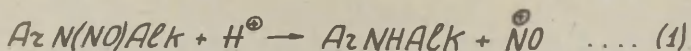
Поступило 5 июня 1964 г.

В настоящее время наименее изученной на наш взгляд перегруппировкой из всех тех, которые наблюдаются в ароматическом ряду, является перегруппировка Фишера-Хеппа. Если механизму других перегруппировок посвящен ряд статей (см. напр. обзор М.Д.С.Джюара<sup>1/</sup>), то перегруппировка Фишера-Хеппа была исследована лишь в нескольких работах<sup>2/</sup>, в которых успешно был показан межмолекулярный характер этой реакции.

С другой стороны, первая стадия перегруппировки Фишера-Хеппа является той обратимой стадией, которая возможна в реакции диазотирования.

В предыдущем сообщении (см. этот же сборник) нами была установлена корреляция констант скорости реакции второго порядка денитрозирования жирноароматических нитрозаминов в среде серной кислоты в ряду соединений строения:  $n-x \text{ C}_6\text{H}_4 \text{N(NO)CH}_3$  с различными по величине и по знаку значениями  $\rho$  реакции. Для нитрозаминов, имеющих в *p*-положении ароматического ядра электроноакцепторные заместители, величина  $\rho$  реакции оказалась равной +4,07, а для нитрозаминов с электронодонорными заместителями  $\rho$  реакции равно -3,79.

Если отрицательное значение  $\rho$  предполагает электрофильную атаку нитрозамина, что согласуется с денитрозированием, описываемым следующей схемой реакции:



то казалось непонятным положительное значение  $\rho$  реакции для нитрозаминов с электроноакцепторными заместителями в ароматическом ядре. Так как положительное значение  $\rho$  реакции предполагает нуклеофильную атаку молекулы нитрозамина, естественно было предположить, что таким нуклеофильным реагентом является один из анионов, либо оба аниона серной кислоты.

Заградник<sup>3/</sup> при изучении реакции денитрозирования алифатических нитрозаминов установил влияние анионов хлора в названной реакции. Из этой работы следует также, что анион хлора является сильным акцептором нитрозо-группы.

Поэтому, мы предположили, что при денитрозировании нитрозаминов в среде серной кислоты с электроноакцепторными заместителями в *п*-положении ароматического ядра, решающую роль играет анион кислоты. Большая поляризация *N-N* связи в этих нитрозаминах по сравнению с нитрозаминами, имеющими электронодонорные заместители в ароматическом ядре усиливает эту роль.

В связи с этим можно было ожидать, что по мере увеличения акцепторных свойств заместителя будет увеличиваться влияние аниона хлора.

В результате изучения констант скорости реакции денитрозирования *п*-CH<sub>3</sub>, *п*-F и *п*-COCH<sub>3</sub> замещенных *N*-нитрозомонотетиланилинов в среде серной и соляной кислоты нами были получены следующие данные (см. табл. I).

Таким образом, данные табл. I (I и 3 колонки) подтверждают предположение о том, что для нитрозаминов, имеющих электроноакцепторные заместители в *п*-положении ароматического ядра, решающую роль играет нуклеофильная атака аниона кислоты. Отсюда становится понятным полож-

Таблица I.

Сравнение констант скорости реакции денитрози-  
рования ( $K_{II} \text{ лм}^{-1} \text{ сек}^{-1}$ ) нитрозаминов строения:

$n-x \text{ C}_6\text{H}_4\text{N(NO)ArK}$  в среде соляной и серной  
кислоты,  $\text{ArK} = \text{CH}_3$ .

X	I	2	3
	$\text{CH}_3$	F	$\text{COCH}_3$
$-\text{H}_0^{\text{ж}}$	0,66-1,61	0,66-1,61	-0,19-0,66
$\text{tg} \alpha^*)$	1,36	1,54	1,43
$K_{II}^{\text{CH}_3} / K_{II}^x \text{ в H}_2\text{SO}_4$	—	$\frac{6,65 \cdot 10^{-5}}{4,90 \cdot 10^{-6}} = 13,6$	—
$K_{II}^{\text{CH}_3} / K_{II}^x \text{ в HCl}$	—	$\frac{7,96 \cdot 10^{-4}}{4,15 \cdot 10^{-4}} = 1,9$	—
$K_{II}^x \text{ в HCl} / K_{II}^x \text{ в H}_2\text{SO}_4$	$\frac{7,96 \cdot 10^{-4}}{6,65 \cdot 10^{-5}} = 12$	—	$\frac{4,51 \cdot 10^{-2}}{6,60 \cdot 10^{-4}} = 68$

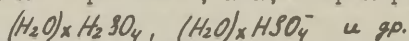
ж) Интервал значений  $\text{H}_0$ , в котором изучалось отщепление нитрозогруппы в среде серной кислоты, а также величины  $\text{tg} \alpha$  см. в предыдущем сообщении этого сборника.

тельное значение  $\rho$  реакции, найденное нами при изучении денитрозирования указанных нитрозаминов в среде серной кислоты.

Другой вывод, который может быть сделан из сравнения констант скорости реакции денитрозирования в различных кислотах (см. табл. I, колонка 2), состоит в том, что анион хлора, являясь более сильным акцептором нитрозогруппы, чем анион серной кислоты, вынуждает реагировать по нуклеофильному механизму нитрозамины с более электронодонорными

заместителями в ароматическом ядре, чем это имело место в среде серной кислоты.

Однако оставался невыясненным еще вопрос о причине увеличения скорости денитрозирования, которое наблюдалось нами при введении более электронодонорных алкильных остатков в аминогруппу. При этом любопытно отметить, что увеличение скорости реакции не зависит от характера заместителя, находящегося в *p*-положении ароматического ядра и наблюдается приблизительно в одинаковой степени как для *p*-CH<sub>3</sub>, так и для *p*-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> и *p*-NO<sub>2</sub> замещенных *N*-нитрозоалкиланилинов. Этот факт заставляет предполагать, что несмотря на наличие двух механизмов денитрозирования жирноароматических нитрозаминов, существует общая стадия, являющаяся составной частью каждого из этих механизмов. Такой стадией могло бы быть образование соли нитрозамина (нитрозаммония), как это было предложено Заградником<sup>3/</sup> для алифатических нитрозаминов. Однако Джаффе<sup>4/</sup> спектрофотометрически изучая основность алифатических нитрозаминов показал, что последние не образуют соли в среде кислот, но дают водородные связи с такими агрегатами, как, например,



При спектрофотометрическом исследовании жирноароматических нитрозаминов нами не были обнаружены какие-либо изменения в спектре, которые можно было бы отнести к образованию соли нитрозамина или появлению водородной связи (см. также<sup>5/</sup>). Тем не менее, для того, чтобы окончательно убедиться в возможности образования водородной связи изучаемых нитрозаминов нами было исследовано денитрозирование *p*-NO<sub>2</sub> *N*-нитрозомоноэтиланилина в щелочной среде в присутствии анионов различных кислот. Реакция проводилась в водном растворе, содержащем 0,1 м NaOH и 0,1 м натриевой соли. Таким образом в реакционный раствор были введены следующие анионы: CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COO<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.



Однако скорость реакции денитрозирования в этих условиях оказалась независимой от анионов и была очень незначительной. Следовательно, анионы кислоты участвуют в отщеплении нитрозогруппы только в присутствии ионов водорода. Объяснение этого может быть найдено, если предположить, что в кислой среде вследствие образования водородной связи с атомом азота аминогруппы возникает дополнительная поляризация связи  $N-N$ , способствующая отщеплению нитрозогруппы. Другой стадией, которая могла бы быть общей при денитрозировании нитрозаминов, это отщепление нитрозогруппы при бимолекулярном взаимодействии протона с молекулой нитрозамина (уравнение I).

Таким образом, изученное нами влияние строения жирноароматических нитрозаминов на скорость реакции денитрозирования позволяет представить первую стадию перегруппировки Фишера-Хеппа в общем случае в виде следующих механизмов двух параллельно протекающих реакций (см. рис. I).

Кинетическое уравнение, описывающее скорость денитрозирования в соответствии с представленной схемой в общем виде выглядит следующим образом:

$$V = K_{II}^{\alpha} [HA \cdots N] + K_{II}^{\beta} [HA \cdots N] [A^-] \quad \text{где}$$

$[HA \cdots N]$  — концентрация нитрозамина, имеющего водородную связь.

$[A^-]$  — концентрация аниона кислоты

$k_o$  — кислотность среды

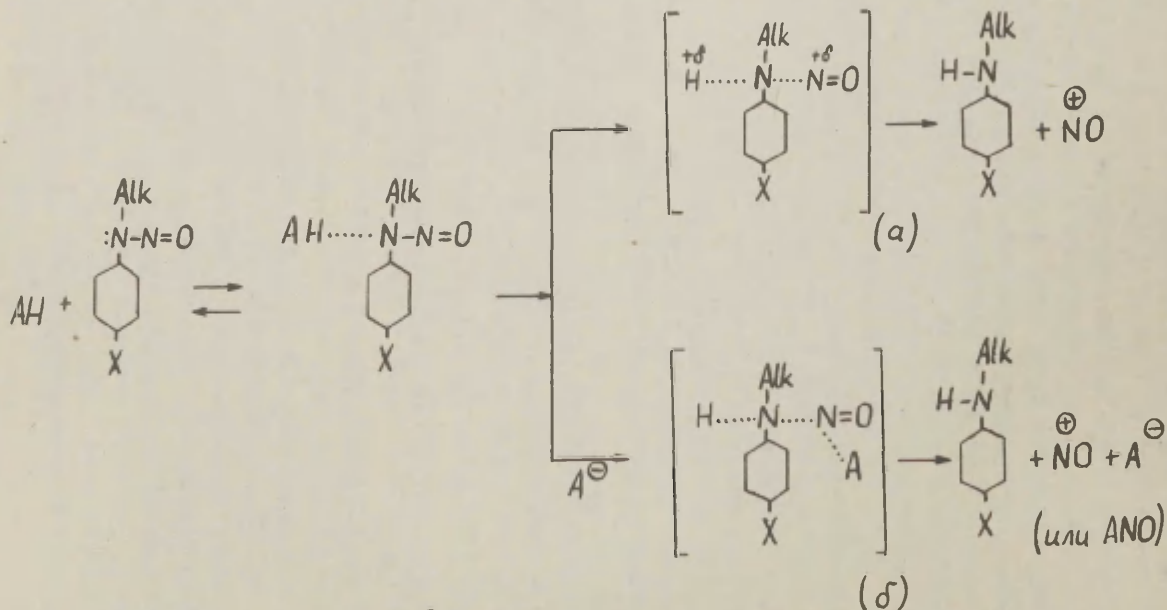
$K_{II}^{\alpha}, K_{II}^{\beta}$  — константы скорости второго порядка соответствующие механизму "а" и "б."

Однако найти значения констант  $K_{II}^{\alpha}$  и  $K_{II}^{\beta}$  в явной форме нам не удалось. При расчете константы скорости второго порядка мы пользовались эмпирическим уравнением следующего вида:

$$V = K_{II} [HA] \cdot k_o^{0.9} \quad (2) \quad \text{где}$$

$[HA]$  — концентрация нитрозамина





$\text{AH} = (\text{H}_2\text{O})_x \text{H}_2\text{SO}_4, (\text{H}_2\text{O})_x \text{HSO}_4^{\ominus}$  или др

$\text{A}^{\ominus} = \text{Cl}^{\ominus}, \text{HSO}_4^{\ominus}, \text{ClO}_4^{\ominus}$  и т. д.

Рис. 1

Величина  $\lg \alpha$  определялась экспериментально при построении зависимости  $\lg K_1$  от  $\text{H}_0$ .

Если для выражения механизма "а" уравнение (2) применимо в непосредственной форме, то механизм "б" оно выражает косвенным образом, так как  $[A^-]$  здесь заменяется значением  $K_0^{T_0}$ . Тем не менее, поскольку с увеличением концентрации кислоты  $K_0$  и  $[A^-]$  возрастают симбатно такая замена допустима, тем более, что кислотность среды ( $K_0$ ) играет важную роль в обоих механизмах.

Предлагаемый механизм реакции денитрозирования полностью объясняет влияние заместителей на реакционную способность нитрозаминов и денитрозированию. Как следствие из этого механизма вытекают следующие выводы.

1. Алифатические **остатки** у атома азота вследствие своего индуктивного эффекта влияют, главным образом, на основность аминогруппы и непосредственно не влияют на поляризацию  $N-N$  связи. (По мере увеличения донорных свойств алкильных остатков скорость реакции увеличивается).

2. Заместители, расположенные в  $p$ -положении ароматического ядра влияют как на основность аминогруппы, так и на поляризацию  $N-N$  связи определяя тем самым возможность протекания реакции по одному из двух предложенных механизмов (рис. I).

3. Таким образом, перегруппировка Фишера-Хеппа также как и другие перегруппировки в ароматическом ряду являясь кислотно-катализируемой, в отличие от них катализируется также и анионами присутствующей кислоты.

Поэтому присутствие аниона соляной кислоты способствует не только протеканию  $S$ -нитрозирования (вторая стадия перегруппировки), благодаря образованию хлористого нитрозила, но также ускоряет отщепление нитрозогруппы в первой стадии этой реакции.

### Цитированная литература

1. М. Д. С. Дьюар "Теоретическая органическая химия"  
222, (1963). *сб. Лондон, 1958.*
2. O. Fischer, E. Nepp, Ber., 19, 2291 (1886)  
J. Houben, Ber., 46, 3984 (1913); P. W. Neber, H. Rauscher, Ann. 550,  
182, (1943), W. Macmillen, T. H. Reade, J. Chem. Soc. (L) 1929, 585
3. R. Zahradnik, Chemicke Listy, 51, 937 (1957)
4. H. H. Jaffe, J. Am. Chem. Soc. 85, 1816 (1963)
5. В. И. Зайонц, Б. А. Порай-Кошиц, И. Чепчианский; Изв. АН СССР  
6, 735, (1963)

To the Problem of the Structure and Reactions of Aromatic  
Diazo Compounds

XXVI. On the Mechanism of Fischer-Hepp Rearrangement

E.Y. Beljaev, B.A. Porai-Koshits

Received June 5, 1964

S u m m a r y

The constants of the denitrosation of the nitrosamines with general formula  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{N(NO)Alk}$  in the media of sulphuric and hydrochloric acids are measured and the mechanism of the denitrosation is suggested. The latter is the first stage of the Fischer-Hepp rearrangement.

The sign of  $\rho$  in the series  $p\text{-X-C}_6\text{H}_4\text{N(NO)CH}_3$  depends on the nature of the substituent X (see the previous comm. in this journ.). One can assume two mechanisms of the reaction. If X is the electron-withdrawing substituent,  $\rho$  is positive; in this case the reaction consists of the nucleophilic attack of the nitrosamine molecule by the anions of the acid. If one replaces the sulphuric acid for the hydrochloric one, the velocity of denitrosation increases; for the nitrosamines with electron-withdrawing substituents this increase is greater than for the nitrosamines, containing electron-repelling ones (Table 1). This fact corresponds to the suggested mechanism.

We increased the donating power of Alk and the velocity of denitrosation also increased, this increase being independent of the nature of p-substituent. This fact is the evidence of the common stage in two mechanisms ("a" and "b", Fig.1). This stage may be the equilibrium, involving the formation of the hydrogen bond with the nitrosamine molecule (Fig.1). We also assume this stage to be the parallel reaction of the elimination of the nitrosogroup as a result of direct bimolecular interaction of

the nitrosamine molecule with the proton (see eq.(1)).

While investigating the nitrosamines solutions spectrophotometrically we did not observe the formation of hydrogen bonds. But on the basis of the works made by H.Jaffe [5] the formation of such a bond, or a bond similar to the hydrogen one, is more possible than the formation of salt-arylnitrosammonium. In the alkali medium the catalysis under the influence of anions was not observed; this phenomenon confirms the possibility of the mechanism "b" (Fig.1).

# О МЕХАНИЗМЕ КИСЛОТНОГО КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ КАРБОНИЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

А.И. Тальвик

Тартуский государственный университет,  
лаборатория химической кинетики и катализа  
гор. Тарту, Эст. ССР

Поступило 12 сентября 1964 г.

Теория кислотного катализа основывается на предположении, что кислотнокаталитическая бруттореакция протекает через ряд последовательных стадий, где за первоначальным переносом протона от кислоты Бренстеда должен последовать его перенос в обратном направлении с восстановлением катализатора.

Если в системе находится несколько кислот из числа  $\text{HB}_1^{\oplus}$  (кислота Бренстеда любого типа зарядности), протодонорные свойства которых определяются как природой  $\text{B}_1$ , так и растворителя, можно различать два типа кислотнокаталитических реакций<sup>1</sup>: подчиняющиеся закономерностям общего кислотного катализа и подчиняющиеся закономерностям специфического кислотного катализа ионам водорода (лиония). Термин "общий кислотный катализ" применяется в тех случаях, когда мономолекулярная константа скорости бруттореакции может быть представлена в виде полинома, каждое слагаемое которого пропорционально концентрации какой-либо кислоты, присутствующей в системе:

$$K_T = \sum_{i=1}^n k_{\text{HB}_1^{\oplus}} [\text{HB}_1^{\oplus}] \quad (1)$$

Термин "специфический кислотный катализ" означает тот слу-



чай, когда мономолекулярная константа скорости реакции пропорциональна концентрации только водородных ионов (ионов лиония):

$$k_I = k_H^{\oplus} [H^{\oplus}] \quad (2)$$

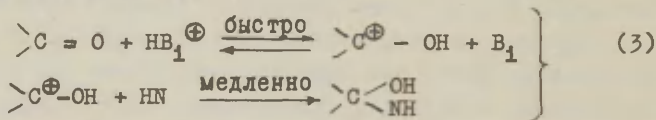
Наличие общего кислотного катализа показано для реакций енолизации<sup>2,3,4</sup> и гидратации<sup>5,6,7</sup> карбонильных соединений, для образования семикарбазонов<sup>8,9</sup>, гидразонов<sup>10</sup>, оснований Шиффа<sup>II</sup> и др. Специфический кислотный катализ характерен для образования ацеталей<sup>12,13</sup>, кислотнокаталитической альдольной конденсации<sup>14,15</sup> и некоторых реакций изомеризации<sup>16</sup> карбонильных соединений.

Ниже будут подробно рассмотрены только реакции, подчиняющиеся закономерностям общего кислотного катализа, как более сложный случай.

#### Реакции нуклеофильного присоединения

Все реакции нуклеофильного присоединения, подчиняющиеся закономерностям общего кислотного катализа, протекают через стадию атаки нуклеофильным реагентом  $HN$  (один из водородов которого связан с гетероатомом со свободной электронной парой) карбонильного углерода молекулярного комплекса карбонильного соединения с кислотой или протонизованного состояния карбонильного соединения.

Беллом показано<sup>I</sup>, что реакции такого типа не могут протекать по механизму



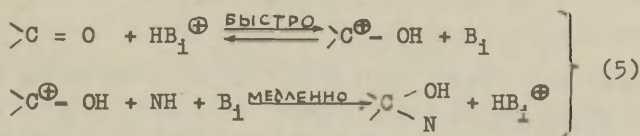
Действительно, в случае постоянства концентраций кислот и сопряженных с ними оснований (такое допущение правильно в условиях  $[>CO] \gg [>C^{\oplus}-OH]$ , т.е.  $B_1$  — более сильное основание по сравнению с  $>CO$ ) концентрация протонизованной формы карбонильного соединения определяется со-

отношением

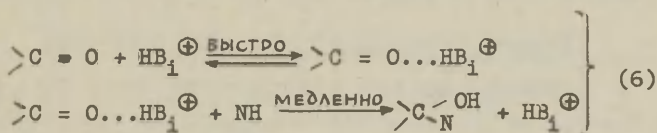
$$[>C^{\oplus} - OH] = \frac{I}{K_a} [>CO]_0 [H^{\oplus}], \quad (4)$$

где  $K_a$  - константа основности,  $[>CO]_0$  - стехиометрическая концентрация карбонильного соединения и  $[H^{\oplus}]$  - концентрация иона лиония. Следовательно, кинетика бруттореакции описывается уравнением специфического кислотного катализа (2).

Для соблюдения закономерностей общего кислотного катализа протекание указанных реакций необходимо по схеме



или



В случае схемы (5) концентрация протонизованного карбонильного соединения определяется концентрацией иона лиония в системе (см.(4)), но каждое из оснований  $B_i$  переносит протон в обратном направлении со свойственной для него скоростью и

$$k_{II} = \frac{[H^{\oplus}]}{K_a} \sum_{i=1}^n k_{B_i} [B_i] \quad (7)$$

Поскольку  $[H^{\oplus}][B_i] = K_{HB_i^{\oplus}} [HB_i^{\oplus}]$ , уравнение (7) превращается в

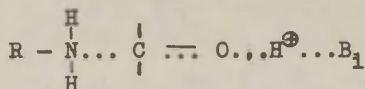
$$k_{II} = \frac{I}{K_a} \sum_{i=1}^n k_{B_i} K_{HB_i^{\oplus}} [HB_i^{\oplus}], \quad (8)$$

которое неразлично от (I).

Однако схема (5) требует медленного переноса протона от гетероатома со свободной электронной парой, что

очень маловероятно ( $\text{см}^{\text{I}}$ ). Экспериментально показано<sup>9</sup>, что схема (5) согласуется с имеющимися данными только в том случае, если  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  превышает на порядок константу скорости диффузионно лимитированных процессов. Так как это нелегко, (5) действительно исключается.

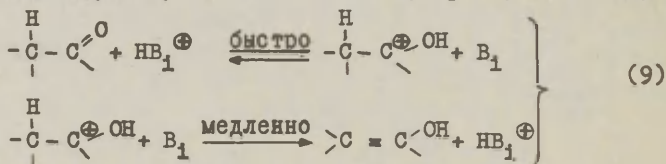
С другой стороны, структура активированных комплексов реакций образования семикарбазонов<sup>9</sup> и оснований Шиффа<sup>II</sup>



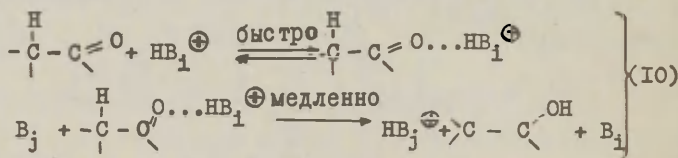
хорошо согласуется со схемой (6). Следовательно, в настоящее время именно она наиболее точно представляет кислотно каталитическую реакцию нуклеофильного присоединения.

#### Реакция енолизации в буферных растворах

Сущность реакции енолизации заключается в переносе протона между двумя местами молекулы, т.е. в одном месте присоединяется протон при атаке кислоты и в другом отделяется при действии основания. Такой процесс может совершаться двумя путями – по бимолекулярному механизму<sup>I7</sup>



или по тримолекулярному механизму<sup>I8</sup>



В случае механизма (9) кинетика реакции описывается уравнением

$$k_I = \frac{I}{K_a} \sum_{i=1}^n k_{B_i} K_{HB_i} \oplus [HB_i^{\oplus}] \quad (11)$$

общего кислотного катализа.

В случае механизма (10) концентрация комплекса с кислотой дается уравнением

$$\sum_{i=1}^n [CO \dots HB_i^{\oplus}] = [CO]_0 \sum_{i=1}^n K'_{HB_i} \oplus [HB_i^{\oplus}], \quad (12)$$

где  $K'_{HB_i} \oplus$  — константа равновесия первой стадии схемы (10) в случае  $i$ -ой кислоты. Кинетическое уравнение схемы (10) может быть представлено в виде

$$k_I = \left\{ \sum_{i=1}^n K'_{HB_i} \oplus [HB_i^{\oplus}] \right\} \left\{ \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^n k_{B_j HB_i} \oplus [B_j] \right\}, \quad (13)$$

где  $k_{B_j HB_i} \oplus$  — бимолекулярная константа скорости реакции между комплексом карбонильного соединения с  $i$ -ой кислотой и  $j$ -ым основанием.

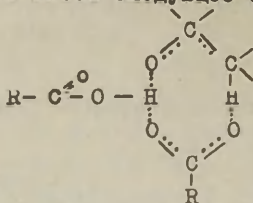
Если относительная реакционная способность  $B_j$  не зависит от кислоты, с которой оно сочетается<sup>19</sup>, равнение (13) превращается в

$$k_I = \left\{ \sum_{i=1}^n \frac{I}{K_{B_m HB_i} \oplus} \right\} \left\{ \sum_{i=1}^n K'_{HB_i} \oplus [HB_i^{\oplus}] \right\} \left\{ \sum_{j=1}^n k_{B_j} [B_j] \right\}, \quad (14)$$

где  $k_{B_j}$  — отношение константы  $j$ -ого основания к константе скорости  $m$ -ого (стандартного) основания.

Показано<sup>20,21</sup>, что в выражении константы скорости реакции енолизации действительно имеется тримолекулярный член, который не может быть объяснен свойствами среды (напр. действием солевого эффекта) и некоторая (небольшая) доля суммарной скорости определяется реакцией, протекающей через комплексы карбонильного соединения с молекулярной кислотой. Свен<sup>20</sup> предполагает, что такой механизм свойственен только карбоновым кислотам, где активирован-

ный комплекс имеет следующее строение:



Исходя из этих данных можно сделать вывод, что енолизация карбонильных соединений протекает преимущественно по бимолекулярному механизму (9).

### Реакция енолизации в сильноокислых растворах

Если в равновесной стадии реакции енолизации образуется протонизованная форма, ее концентрация должна быть линейной функцией кислотности среды  $n_o$ <sup>22, 23, 24</sup> до тех пор, пока концентрации протонизованного и непротонизованного форм реагента не становятся соизмеримыми. В случае же  $[>CO] \approx [>C^{\oplus} - OH]$  концентрация протонизованной формы определяется соотношением<sup>25</sup>

$$[>C^{\oplus} - OH] = \frac{[>CO]_o \cdot n_o}{n_o + K_a} \quad (15)$$

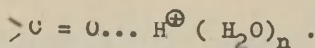
и константа скорости реакции енолизации должна описываться уравнением

$$k_I = \frac{n_o}{n_o + K_a} \sum_{i=1}^n k_{B_i} [B_i]. \quad (16)$$

Применимость уравнения типа (16) показана для енолизации ацетона<sup>26</sup> D- $\alpha$ -фенилизокапрофенона<sup>27</sup> и ацетальдегида<sup>28</sup> в водном растворе соляной или серной кислот.

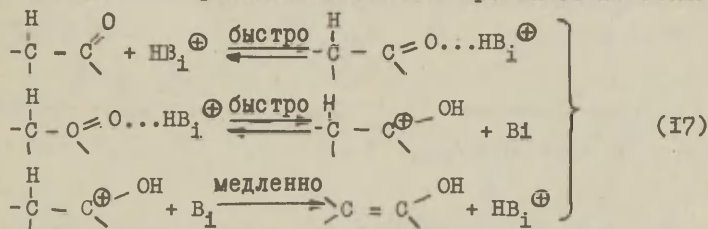
Эти данные также подтверждают механизм (9), если только протонизованный реагент действительно имеет структуру  $>C^{\oplus} - OH$ .

Однако показано<sup>29, 30</sup>, что его структура соответствует неполному переносу протона:



С другой стороны, допустив, что именно комплекс карбонильного соединения с кислотой участвует в реакции, надо предполагать ее наличие также в буферных растворах. Следовательно, в этих условиях скорость реакции должна полностью описываться уравнением типа Свена (I4), что противоречит экспериментальным данным.

Такое несоответствие можно преодолеть на основе предположения, что реакция енолизации протекает по схеме



Если (пренебрегая влиянием сольватной оболочки)

$$K_h = \frac{a_{>CO \dots H_3O^+}}{a_{>C^+-OH} a_{H_2O}} , \quad \text{где} \quad \frac{f_{>CO \dots H_3O^+}}{f_{>C^+-OH}} \approx 1 ,$$

и

$$K_\beta = \frac{a_{>OO} \cdot a_{H_3O^+}}{a_{>CO \dots H_3O^+}} , \quad \text{где} \quad \frac{a_{H_3O^+} f_{>OO}}{f_{>CO \dots H_3O^+}} \approx h_0$$

(последнее соотношение следует из допущения равенства коэффициентов активностей комплекса с ионом лиония и протонизованной формы карбонильного соединения), концентрация протонизованного соединения определяется соотношением

$$[>C^+-OH] \approx \frac{[>CO]_0}{1 + K_h a_{H_2O} + \frac{K_h K_\beta}{h_0} a_{H_2O}} . \quad (I8)$$

Константа скорости первого порядка определяется уравне-



нием

$$k_I \approx \frac{I}{I + K_h a_{H_2O} + \frac{K_h K_\beta}{h_o} a_{H_2O}} \sum_{i=1}^n k_{B_i} [B_i] \frac{f_{>C^{\oplus}-OH} f_{B_i}}{f_{\ddagger 1}}, \quad (19)$$

которое при условии  $h_o \ll K_\beta$  превращается в

$$k_I \approx \frac{h_o}{K_h K_\beta a_{H_2O}} \sum_{i=1}^n k_{B_i} [B_i] \frac{f_{>C^{\oplus}-OH} f_{B_i}}{f_{\ddagger 1}}, \quad (20)$$

в разбавленных растворах равноценное уравнению (II).

Если  $h_o \approx K_\beta$ , но  $a_{H_2O} \gg K_h^{-1}$ , (19) переходит в

$$k_I \approx \frac{h_o}{K_h a_{H_2O} (h_o + K_\beta)} \sum_{i=1}^n k_{B_i} [B_i] \frac{f_{>C^{\oplus}-OH} f_{B_i}}{f_{\ddagger 1}}, \quad (21)$$

Этим условиям должны соответствовать результаты исследования галогенирования ацетона в водных растворах  $HCl$  <sup>36,31</sup>, так как в этих условиях насыщение действительно наступает до полной протонизации <sup>32</sup>. Для этого конкретного примера уравнение (21) может быть представлено в виде

$$k_I \approx \frac{h_o}{h_o + K_\beta} \frac{k_{H_2O}}{K_h} \frac{f_{>C^{\oplus}-OH}}{f_{\ddagger H_2O}} + \frac{k_{Cl^\ominus}}{K_h} \frac{[Cl^\ominus]}{a_{H_2O}} \frac{f_{>C^{\oplus}-OH} \cdot f_{Cl^\ominus}}{f_{\ddagger Cl^\ominus}} \quad (22)$$

или

$$k_I \approx \frac{h_o}{h_o + K_\beta} \cdot \frac{k_{H_2O}}{K_h} \quad (23)$$

для относительно разбавленных растворов  $HCl$ , где  $[Cl^\ominus] \ll a_{H_2O}$ , если принять  $k_{Cl^\ominus} \leq k_{H_2O}$  и  $f_{>C^{\oplus}-OH} \approx f_{H_2O}$ .

Приведение (23) к линейному виду:

$$k_I \approx \frac{k_{H_2O}}{K_h} - K_\beta \frac{k_I}{h_o} \quad (24)$$

с подстановкой в него экспериментальных значений  $k_I$  и соответствующих  $h_o$  дает результат, представленный на рис. I

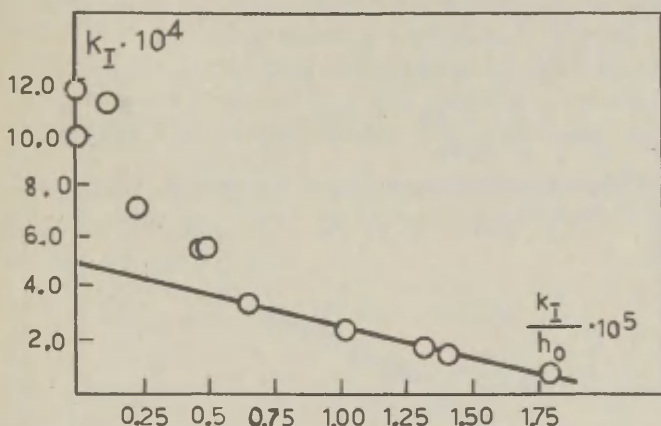


Рис. I

Мономолекулярные константы скорости енолизации ацетона в водных растворах HCl при 25°C <sup>26,31</sup>, представленные в координатах (24).

Из полученной для области  $[Cl^\ominus] \ll a_{H_2O}$  линейной зависимости получаем

$$K_\beta \approx 23$$

$$\text{и } \frac{k_{H_2O}}{K_h} \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ л моль}^{-1} \text{ сек}^{-1},$$

а в области  $0,19 \leq \frac{[Cl^\ominus]}{a_{H_2O}} \leq 1,10$  можно из отклонений экспериментальных точек от этой зависимости оценить также значение величины.

$$\frac{k_{Cl^-}}{K_h} \approx 10^{-3} \text{ л моль}^{-1} \text{ сек}^{-1}$$

(пренебрегая коэффициентами активностей).

Расчитанная исходя из найденных величин  $K_\beta \cdot \frac{k_{H_2O}}{K_h}$  и  $\frac{k_{Cl^-}}{K_h}$  зависимость (22) хорошо согласуется с экспериментом во всей области наблюдаемых мономолекулярных констант скоростей (см.рис.2), но следует иметь в виду, что сделанные выше допущения и приближения несомненно грубы и найденное среднее значение  $\frac{k_{Cl^-}}{K_h}$  весьма ненадежно ввиду значительного разброса экспериментальных точек при  $-3 > H_0 > -4$ .

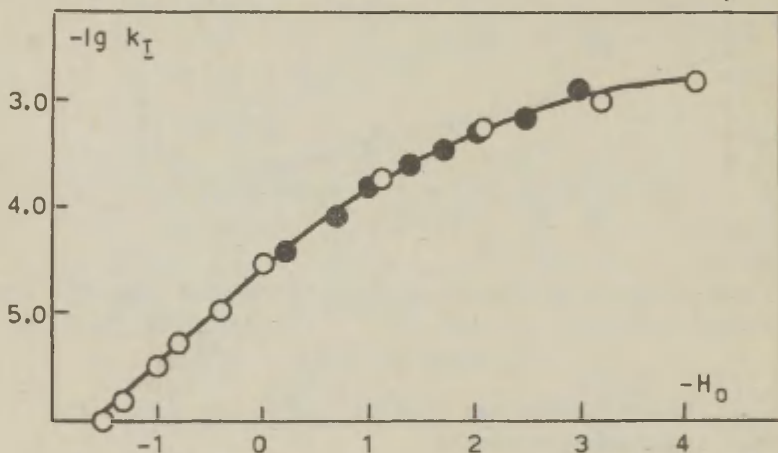


Рис.2

Зависимость логарифма мономолекулярной константы скорости енолизации ацетона в водных растворах  $HCl$  от функции кислотности среды при  $25^\circ C$ . о - данные Халдна<sup>26</sup>, ● - данные Белла<sup>31</sup>, сплошная кривая - расчетная.

Более точных результатов следует ожидать в случае D-α-фенилизокапрофенона, енолизация которого изучалась в 85 - 94%  $H_2SO_4$ <sup>27</sup>, где коэффициенты активностей

всех присутствующих частиц с большой вероятностью постоянны<sup>33</sup>. Если в этих условиях  $n_0 \gg K_\beta$  и  $a_{H_2O} \approx K_H^{-1}$ , то уравнение (19) превращается в

$$K_I = \frac{I}{I + K_H[H_2O]} K_{H_2O} [H_2O] + K_{HSO_4^-} [HSO_4^-], \quad (25)$$

где все постоянные приведены к стандартному состоянию в 85-100% серной кислоте.

Приведение (25) к линейному виду

$$\frac{K_I (I + K_H[H_2O])}{[HSO_4^-]} = K_{HSO_4^-} + K_{H_2O} \frac{[H_2O]}{[HSO_4^-]} \quad (26)$$

с подстановкой экспериментальных значений  $K_I$ <sup>27</sup>, соответствующих концентраций воды и бисульфатона, а также рассчитанного из значения

$$\lg \frac{[>CO...H_3O^+]}{[>C^+-OH]} = -0,94$$

при  $[H_2O] = 0.234$  (90,6%  $H_2SO_4$ )<sup>27</sup> величины  $K_H = 0,49$ , дает результат, представленный на рис.3.

Из этого и полученного в случае енолизации ацетона результатов видно, что схема (17) не противоречит имеющимся экспериментальным данным. Наоборот, только она объясняет в пределах современных представлений наличие в умеренно концентрированных водных растворах минеральных кислот комплекса карбонильного соединения с ионом гидроксония и отсутствие в кинетических закономерностях кислотной енолизации заметных долей тримолекулярных слагаемых.

## В ы в о д ы

Анализ накопленных до настоящего времени экспериментальных данных приводит к выводу, что реакции кислотно-каталитического нуклеофильного присоединения на карбонильной группе, подчиняющиеся закономерностям общего кислотно-го катализа, протекают через комплексы кислот с карбонилем, а реакция кислотнокаталитической енолизации и все про-

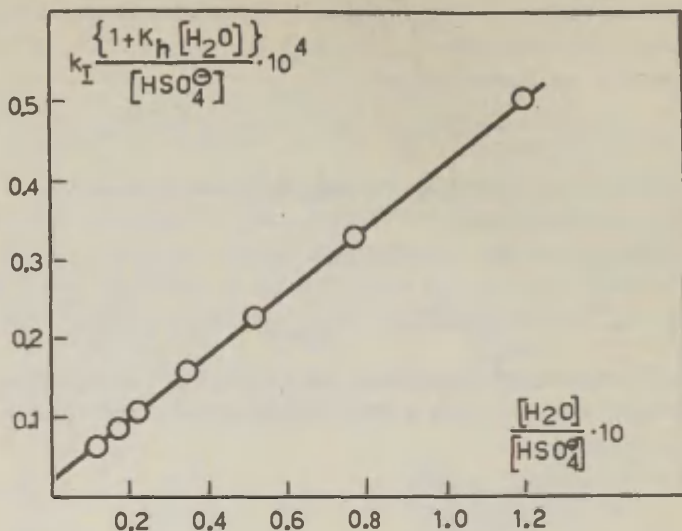


Рис.3

Мономолекулярные константы скорости енолизации D- $\alpha$ -фенилизокапрофенонa в водных растворах  $H_2SO_4$  при  $25^\circ C^{27}$ , представленные в координатах (26).

(Для констант скоростей были получены значения  $k_{H_2O} = 4,05 \cdot 10^{-4}$  и  $k_{HSO_4^-} = 2,00 \cdot 10^{-6}$  в моль $^{-1}$  сек $^{-1}$ ).

цессы, подчиняющиеся закономерностям специфического кислотного катализа — через истинное протонизованное соединение. При этом образование последнего также проходит через состояние комплекса, являющегося в определенных условиях термодинамически различаемой частицей.

Нам кажется, что причина такого различия заключается в том, что теплоты активации реакции енолизации и реакций, подчиняющихся закономерностям специфического кислотного катализа (15–20 ккал моль $^{-1}$  — напр. 15, 16, 26, 28) значительно выше теплот активации реакций присоединения, подчиняющихся закономерностям общего кислотного катали-

за (1-6 ккал моль<sup>-1</sup> — напр. <sup>34,35,36</sup>). Допустив, что теплота активации полного переноса протона к карбонильной группе сравнима с теплотами активации реакций нуклеофильного присоединения, подчиняющихся закономерностям общего кислотного катализа, то в случае этих реакций протонизованное состояние можно миновать, а в случае реакции енолизации и определенных реакций (если сразу за протонизацией следует лимитирующей стадия), подчиняющихся закономерностям специфического кислотного катализа, нет.

Однако следует учесть, что такое резкое различие должно представлять лишь предельный случай. В общем случае реакционноспособными являются все состояния кислотно-основного взаимодействия. Преобладание того или другого механизма зависит только от соотношения констант скоростей соответствующих элементарных стадий для данных реагентов и условий.

#### Цитированная литература

1. R.P.Bell, "The Proton in Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York, 1959.
2. H.M.Dawson, F.Povis, J.Chem.Soc., 1913, 2137.
3. H.M.Dawson, A.Key, J.Chem.Soc., 1928, 1248.
4. А.И.Тальвик, В.А.Палым, ДАН СССР, 129, 1349 (1959).
5. R.P.Bell, B.de Darwent, Trans.Faraday Soc., 46, 34 (1950).
6. R.P.Bell, M.H.Rand, K.M.A.Wynne-Jones, Trans.Faraday Soc., 52, 1093 (1953).
7. R.P.Bell, M.B.Jensen, Proc.Roy.Soc., 261, 38 (1961).
8. J.B.Conant, P.D.Bartlett, J.Am.Chem.Soc., 54, 2881 (1932).
9. E.H.Cordes, W.P.Jencks, J.Am.Chem.Soc., 84, 4319 (1962).
10. G.H.Stempel, Jr., G.S.Schaffel, J.Am.Chem.Soc., 66, 1158 (1944).



11. E.H.Cordes, W.P.Jencks, J.Am.Chem.Soc., 84, 832 (1962).
12. A.J.Deyrup, J.Am.Chem.Soc., 56, 60 (1934).
13. R.P.Bell, A.D.Norris, J.Chem.Soc., 1941, 1118.
14. D.S.Noyce, W.A.Pryor, J.Am.Chem.Soc., 77, 1397 (1955)
15. D.S.Noyce, L.R.Snyder, J.Am.Chem.Soc., 80, 4324 (1958)
16. D.S.Noyce, M.J.Jorgensen, J.Am.Chem.Soc., 85, 2420 (1963).
17. K.J.Pedersen, J.Phys.Chem., 38, 581 (1934).
18. T.M.Lowry, J.Chem.Soc., 1927, 2554.
19. C.G.Swain, J.Am.Chem.Soc., 72, 4578 (1950).
20. C.G.Swain, A.J.Dimilo, J.P.Cornier, J.Am.Chem.Soc., 80, 5983 (1958).
21. R.P.Bell, P.Jones, J.Chem.Soc., 1953, 88.
22. L.P.Hammett, A.J.Deyrup, J.Am.Chem.Soc., 54, 2721 (1932).
23. L.P.Hammett, M.A.Paul, J.Am.Chem.Soc., 56, 827 (1934).
24. L.P.Hammett, M.A.Paul, J.Am.Chem.Soc., 56, 830 (1934).
25. В.А.Палы, ИФХ, 32, 620 (1958)
26. Д.Л.Халдна, Уч.записки Тартуского госуниверситета, 95 66 (1960).
27. C.G.Swain, A.S.Rosenberg, J.Am.Chem.Soc., 83, 2154 (1961).
28. А.И.Тальвик, Д.Л.Халдна, А.Туулметс, И.В.Кюбар, В.А.Палы, "Строение и реакционная способность органических соединений", Химиздат, Л, 1959, стр.60.
29. Д.Л.Халдна, А.И.Тальвик, "Корреляционные уравнения в органической химии", т.1, Тарту, 1962, стр.283
30. Д.Л.Халдна, "Исследование основности ацетона", дисс., Тарту, 1962.
31. G.Archer, R.P.Bell, J.Chem.Soc., 1959, 2238.

32. H.J.Campell, J.T.Edward, Can.J.Chem., 38, 2109 (1960)
33. N.C.Deno, R.W.Taft, Jr., J.Am.Chem.Soc., 76, 244 (1954).
34. F.H.Price, Jr., L.P.Hammett, J.Am.Chem.Soc., 63, 2387  
(1941).
35. F.H.Fitzpatrick, J.D.Gettler, J.Am.Chem.Soc., 78,  
530 (1956).
36. J.D.Fiarman, J.D.Gettler, J.Am.Chem.Soc., 84, 961 (1962).

# On the Mechanism of Acid Catalysis of Carbonyl Reactions

A. Talvik

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian S.S.R.

Received September 12, 1964

## S u m m a r y

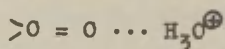
According to the present theory of acid catalysis an active intermediate is formed by the proton transfer from a Brønsted acid to the substrate. If there are several Brønsted acids  $HB_1^+$  in the system, two kinds of kinetic behaviour may be in force: a general (1) or specific (2) acid catalysis.

Studies on the enolization and hydratation of carbonyl compounds, the formation of semicarbazones, Schiff bases, etc. have established the susceptibility of these reactions to general acid catalysis, but the acetal formation, the acid catalysed aldol condensation and some isomerisation reactions are subjects to specific acid catalysis.

The general acid catalyzed substitution reactions may not follow the scheme (3) because the kinetic equation of this process involves hydrogen ion obly. A scheme (5) satisfies the requirement of experimental results, if the rate of the reaction were limited by the proton transfer. From this and from the other arguments it may be concluded that (6) is a most reasonable scheme for general acid catalyzed nucleofilic substitution reactions.

The enolization is established to follow a scheme (9) in buffer solutions mainly. A termolecular (concerted) mechanism (10) appears to be of minor importance and operates in a case of bifunctional catalysis only.

This result differs with the mechanism of general acid catalyzed nucleophilic substitution reactions proposed before and with the structure of a reactive intermediate of acetone in enolization reaction (mineral acid solutions) -



since an equation (14) must result (concerted mechanism).

An analysis of the enolization scheme (17) has been carried out to overcome this difficulty.

If the scheme (17) operates, the concentration of the reactive intermediate is given by (18). For the observed first-order velocity constants we have (19).

We assume the enolization of acetone in mineral acid solutions to correspond with conditions  $h_o \approx K_B$  and  $a_{H_2O} \gg K_h^{-1}$ . Assuming  $k_{H_2O} \gg k_{Cl^-}$ , (19) reduces to (22) in general, or (23) in the range  $[Cl^-] \ll a_{H_2O}$ . Values of  $K_\beta \approx 23$  and  $k_{H_2O}/K_h \approx 5 \cdot 10^{-4} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , calculated from Fig.1, and value of  $k_{Cl^-}/K_h \approx 10^{-3} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , estimated from the deviations in the range  $0.19 \ll \frac{Cl^-}{a_{H_2O}} \ll 1 \cdot 10$  - Fig.1, fit experimental results well enough (Fig.2), but an unreliability of activity coefficients and of the value of  $k_{Cl^-}$  must be considered.

More exact accordance is to be expected in the enolization of D -  $\alpha$  - phenylisocaprophenone in 85 - 94% sulfuric acid solutions where individual activity coefficients remain nearly constant.

We assume this case to correspond with  $h_o \gg K_\beta$  and  $a_{H_2O} \approx K_h^{-1}$ . Then (19) reduces to (25). (25) was rearranged to (26),  $K_h$  calculated from  $\log [B]/[BH^+] = -0.94$  at  $H_2O = 0.234$  and values of  $k_{H_2O} = 4.05 \cdot 10^{-4}$  and  $k_{HSO_4^-} = 2.00 \cdot 10^{-6} \text{ l mole}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  were found. An excellent straight plot (Fig.3) indicates that the scheme (17)

is in accordance with experimental evidence in this case, too.

If (17) operates, it is possible to interpret evidence relating to the carbenyl reactions from a common point of view.

General acid catalyzed nucleophilic substitution reactions known have heats of the activation 1 - 6 kcal mole<sup>-1</sup>, specific acid catalyzed reactions 15 - 20 kcal mole<sup>-1</sup> and the enolization reaction about 20 kcal mole<sup>-1</sup>. Assuming that the process of formation of the fully protonated compound has heat of activation comparable to that in case of general acid catalyzed nucleophilic substitution, it would be understood, why these processes may pass the truly protonated state, but the enolization and definite specific acid catalyzed reactions do not.

# СРАВНЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ $\alpha$ -АТОМОВ ВОДОРОДА ФУРАНА И ТИОФЕНА МЕТОДОМ ДЕЙТЕРООБМЕНА

А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, В.И.Раннева, А.Г.Камрад

Физико-химический Институт им.Д.Я.Карпова. Москва

Поступило 6 июня 1964 г.

Фуран и тиофен легко металлируются бутиллитием, причем на металл замещается атом водорода в  $\alpha$ -положении. Я.Г.Гольдфарб и Я.Л.Данюшевский<sup>1</sup> показали опытом по конкурирующему металлированию, что если подействовать модем бутиллития на эквимолекулярную смесь фурана и тиофена, то в реакцию вступает 3,7% фурана и 96,3% тиофена. Следовательно, последний значительно кислее фурана. Некоторые авторы объясняют это стабилизацией карбаниона тиофена вследствие расширения электронной оболочки атома серы за счет 3d-уровней (см<sup>2</sup>, стр.29).

Для количественного сравнения подвижности  $\alpha$ -атомов водорода фурана и тиофена, мы обратились к методу изотопного обмена водорода<sup>3</sup>. Препараты гетероциклов, содержащие дейтерий в  $\alpha, \alpha'$ -положениях, приготовлены реакцией дихлормеркурифурана с DCl<sup>4</sup> и обменной реакцией тиофена с D<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>5</sup>. Кинетику дейтерообмена  $\alpha, \alpha'$ -дидейтеропроизводных с раствором трет. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OLi (0,4 мол/л) в диметилсульфоксиде измерили при 25°. Константы скорости (сек<sup>-1</sup>) вычислены по уравнению первого порядка. В опытах с дейтеротиофеном  $k_{25^\circ} \cdot 10^4$ : 1,1 ; 1,0 ; 0,9 ; 1,2 ; 1,0 ; 1,0 ; 1,0 ; 1,0 среднее 1,0. В опытах с дейтерефураном  $k_{25^\circ} \cdot 10^7$ : 2,3 ; 2,3 ; 1,9 ; 1,9 среднее 2,1. Таким образом,  $\alpha$ -атомы дейтерия тиофена обмениваются с указанным основанием, примерно, в 500 раз быстрее, чем аналогичные атомы фурана, что согласуется с выводом работы<sup>1</sup> о более высокой кислотности тиофена.

Для того чтобы при измерениях с  $\alpha, \alpha'$ -дидейтерофураном перейти в кинетическую область, более удобную в экспериментальном отношении, мы воспользовались 0,4 мол. раствором трет. C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK в диметилсульфоксиде. В этом случае константа



скорости обмена равна  $5,5 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> (среднее из  $k_{25^\circ} \cdot 10^4$  : 5,0 ; 6,0 ; 5,9 ; 4,8 ; 5,7 ) т.е. в 2600 раз больше, чем при одинаковой концентрации трет.  $C_4H_9OLi$  . Сильное изменение каталитической активности трет.бутилатов в диметилсульфоксиде в зависимости от щелочного металла отмечалось и при других реакциях<sup>6,7</sup> . Оно указывает на значительные различия в полярности связи между анионом и катионом, обусловленные изменением радиуса последнего, несмотря на большую величину диэлектрической постоянной (48,9 при 20° ) и высокую сольватирующую способность диметилсульфоксида по отношению к катионам щелочных металлов. По нашим измерениям удельная электропроводность раствора трет. $C_4H_9OK$  на порядок выше электропроводности раствора трет.  $C_4H_9OLi$  равной концентрации (  $k_{25^\circ}$  :  $6 \cdot 10^{-4}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  ом<sup>-1</sup>см<sup>-1</sup> ).

Относительную кинетичность СН-связей органических веществ в разных растворителях ранее характеризовали<sup>8</sup> , сравнивая скорости водородного обмена в них и в метильной группе толуола. Поэтому мы измерили скорость дейтериеобмена в  $CD_3$ -группе толуола с 0,4 мол. раствором трет. $C_4H_9OK$  в  $(CH_3)_2SO$ . Она оказалась в два раза меньше, чем в  $\alpha$ -положении фурана (  $k_{25^\circ} \cdot 10^4$  : 2,8 ; 2,4 ; 2,6 ; 2,5 среднее 2,6 ). По данным Шризгейма<sup>9</sup> при обмене водорода  $CH_3$ -группы толуола с 0,32 мол. раствором трет. $C_4H_9OK$  в обогащенном тритием диметилсульфоксиде  $k_{30^\circ} = 2,8 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> .

Мы продолжаем работу в направлении изучения реакционной способности производных фурана и тиафена методом изотопного обмена водорода.

#### Литература

1. Я.К.Гольдфарб, Я.Л.Данюшевский, ЖОХ 31, 3654 (1961).
2. C.C.Price and S.Ode, "Sulfur Bonding". The Ronald Press Co. New York . 1962 .
3. А.И.Шатенштейн, "Изотопный обмен и замещение водорода в органических соединениях". Изд. АН СССР. Москва.1960.
4. B.Bak, L.Hansen, J.Hastrup-Anderson, Disse. Farad. Soc. 19, 30 (1955).

5. B. Östman, S. Olsson, Ark. Kemi 15, 275 (1960).
6. D. J. Cram et al. J. Am. Chem. Soc. 81, 5774 (1959).
7. T. J. Wallace, J. E. Hofmann, A. Schriesheim. J. Am. Chem. Soc. 85, 2739 (1963).
8. А. И. Шатенштейн, И. О. Шапиро, Ф. С. Якушин, Ю. И. Раннева, Г. Г. Исаева. Кинетика и катализ 5, №4 (1964).
9. J. E. Hofmann, R. J. Muller, A. Schriesheim, J. Am. Chem. Soc. 85, 3000 (1963).

A Comparison of the Mobility of the  $\alpha$ -Hydrogen Atoms of  
Furane and Thiophene using the Method of Deuterium  
Exchange

A.I. Shatenstein, I.O. Shapiro, Yu. Ranneva, A.G. Kamrad  
L.Y. Karpov Physicochemical Institute, Moscow

Received June 6, 1964

S u m m a r y

The deuterium exchange rate constants for the  $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dideutero derivatives of furane and thiophene with the solution of tert.- $C_4H_9OLi$  (0,4 mole/l) in dimethyl sulphoxide at 25° were determined. The values of  $2,1 \cdot 10^{-7}$  and  $1,0 \cdot 10^{-4}$  sec.<sup>-1</sup> respectively were obtained. So in the consistence with the respective data for the competitive metallation of furane and thiophene with  $BuLi$ <sup>1</sup> the acidity of thiophene is much higher than for furane.

The solution of tert.- $C_4H_9K$  in dimethylessulphoxide is a much more active catalysator comparably with tert.- $C_4H_9OLi$ . The deuterium exchange rate constant for the first one exceeds the analogous value for the second one by the factor of 2600.

The deuterium exchange rate constants in the  $\alpha$ -position of furane and in the methyl group of toluene were compared at 25° (with  $C_4H_9OK$ , 0,4 mole/l). The values  $5,5 \cdot 10^{-4}$  and  $2,6 \cdot 10^{-4}$  sec.<sup>-1</sup> respectively were obtained.

СРАВНЕНИЕ ПОДВИЖНОСТИ  $\alpha$ -АТОМОВ ВОДОРОДА СЕЛЕНОФЕНА  
И ТИОФЕНА МЕТОДОМ ДЕИТЕРООБМЕНА

А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, Д.И.Раннева, Н.Н.Магдесиева,  
Д.К.Дрьев

Физико-химический Институт им.Л.Я.Карпова, Москва

Поступило 6 июня 1964 г.

Продолжая исследование реакционной способности пяти-членных гетероциклических соединений методом изотопного обмена водорода с основанием<sup>1)</sup>, мы сравнили подвижность  $\alpha$ -атомов водорода селенофена и тиофена.

Сведения о подвижности водорода в молекуле селенофена в настоящее время весьма ограничены. Известно только, что селенофен металлируется бутиллитием в мягких условиях<sup>2)</sup>, причем на металл замещается водород в  $\alpha$ -положении. Мы измерили скорость реакции дейтерообмена  $\alpha$ -дейтеро-селенофена, катализируемой 0,4 молярным раствором трет.  $C_4H_9OLi$  в диметилсульфоксиде при 25°C. Препарат дейтероселенофена синтезирован в лаборатории Д.К.Дрьева (Московский Государственный Университет).

Константа скорости обменной реакции оказалась равной  $1,5 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> (среднее значение из  $k \cdot 10^4$  : 1,5 ; 1,5 ; 1,6 ; 1,6 ; 1,4). В тех же условиях константа скорости обмена  $\alpha$ -дейтеротиофена равна  $1,0 \cdot 10^{-4}$  сек<sup>-1</sup> (см.<sup>1)</sup>). Таким образом, из кинетических данных следует, что подвижность  $\alpha$ -атомов водорода селенофена лишь немногим выше, чем у тиофена.

Литература

1. А.И.Шатенштейн, И.О.Шапиро, Д.И.Раннева, А.Г.Камрад. Сборник "Реакционная способность органических соединений". вып.2, стр.232, 1964.
2. Д.К.Дрьев, Н.К.Садоява, ЖОХ 34. 1803 (1964).

A Comparison of the Mobility of the  $\alpha$  -Hydrogen Atoms of  
Selenophene and Thiophene using the Method of Deuterium  
Exchange

A.I.Shatenstein, I.O. Shapiro, Yu.I.Ranneva,  
N.N.Magdesieva, Y.K. Yuryev  
L.Y.Karpov Physicochemical Institute, Moscow

Received June 6, 1964

S u m m a r y

The rate constant of the deuterium exchange of the  $\alpha$  -hydrogen of the selenophene with the 0,4 mole/l solution of tert.- $C_4H_9OLi$  in dimethylsulphoxide at  $25^\circ$  was measured and equals  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ . The rate constant of  $\alpha$  -hydrogen exchange for  $\alpha$  -deuterothiophene in conditions mentioned equals  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ . Consequently the mobility of the  $\alpha$  -hydrogen in selenophene is enhanced to a very little extent compared with thiophene.

# Charge Separation in the Transition State for the Solvolysis of t-Butyl Chloride

by Edward M. Kosower <sup>1</sup>

Department of Chemistry, State University of New York,  
Stony Brook, New York, United States of America

Received August 8, 1964.

One of the important problems in mechanisms studies is to estimate the charge distribution in the transition state as compared to the initial state of a reaction. The change in the separation of charge determines to a large extent the response of the reaction rate to a change in medium. The purpose of the present note is to indicate how one can estimate these quantities for the solvolysis of t-butyl chloride.

If we consider the process,  $\text{RCl} \rightarrow \text{R}^{\delta+} \cdots \text{Cl}^{\delta-}$ , in the two solvents, ethanol and water, and if we assume that we can estimate the change in initial state energies (from solubilities), the increase in rate found for t-butyl chloride in water as compared with ethanol can be ascribed to the increased solvation of the transition state in water. If all of the rate change were due to augmented solvation of the transition state, the additional solvation would amount to 7.6 kcal./mole ( $\Delta \log k = 5.58$ ). However, the low solubility of t-butyl chloride makes it clear that the initial state is from 0.8 to 2.0 kcal./mole higher in water than in ethanol<sup>2</sup>; and that the increased solvation of the transition state is between 5.6 and 6.8 kcal./mole.

The solvation energy change for an ion-pair of known charge and known size on transfer from ethanol to water is derived from the Z-values for these solvents. The Z-values <sup>3</sup> are the transition energies for the charge-transfer band of the 1-ethyl-4-carbomethoxy-pyridinium iodide in various solvents. Their use has been reviewed in Russian. <sup>4</sup> A theoretical analysis of the origin of the solvent effect led to the conclusion that  $\Delta Z/2$  for a given solvent change was equal to the stabilization energy change for the transfer of the ion pair from one solvent to the other. For the change



from ethanol to water, the stabilization energy change is 7.5 kcal./mole. To utilize this figure, we must make the further assumption that the free energy of solution of the dipole is proportional to the dipole moment, which is equivalent to postulating the same dipole moment for the cybotactic region (the solvent molecules organized and partially organized around the solute) for different solutes. This assumption is probably reasonable if the the solute dipole moment is of sufficient magnitude and has given predictions in good agreement with experiment in the calculation of excited state dipole moments.<sup>5-7</sup> The excellent linear relationship between Y-values (solvolysis rates for t-butyl chloride)<sup>8</sup> and Z-values substantiates the close relationship of the dipole moment of the t-butyl chloride solvolysis transition state and the pyridinium iodide ground state.

We can then set up the proportion

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{\mu_1}{\mu_2}$$

in which  $E_1$  is the energy of interaction of the dipole,  $\mu_1$ , with the solvent (total) dipole. The formal dipole moment expected for the pyridinium iodide ion-pair is 13.9 D, but the measured gas-phase dipole moment for alkali iodide ion-pairs is only 11.3 D and since the polarizability of the pyridinium ion is no doubt somewhat greater than that of an alkali ion, we adopt 11 D as the dipole moment. The dipole moment for the transition state of t-butyl chloride can then be estimated as 8.2 to 10 D. (No correction upwards to allow for mutual polarizability is deemed necessary in the case of t-butyl chloride.) Given the relationship,  $\mu = er$ , and assuming, as usual, that the transition state distance is 0.5 Å greater than the bond distance, the charge density at the carbon and chlorine in the transition state of t-butyl chloride is between 0.76 and 0.92 of a unit charge. ( $r = 2.25$  Å) Taft and Clarke<sup>9</sup> have estimated 0.80 from a consideration of salt effect on the solvolysis of t-butyl chloride. It seems safe, if not surprising, to conclude that there is considerable charge separation in the transition state for solvolysis of t-butyl chloride.

# List of References

1. Alfred P.Sloan Fellow 1960-1964
2. N.C.Deno, Pennsylvania State University, personal communication
3. E.M.Kosower, J.Am.Chem.Soc. 80, 3253 (1958)
4. *A.H. Kunquarov, Успехи Химии*, XXIX, 1336 (1960)
5. E.M.Kosower, J.Am.Chem.Soc. 80, 3261 (1958)
6. E.M.Kosower and D.C.Remy, Tetrahedron 5, 281 (1959)
7. E.M.Kosower, Biochimica et Biophysica Acta 56, 474 (1962)
8. E.Grunwald and S.Winstein, J.Am.Chem.Soc. 70, 846 (1948);  
S.Winstein, E.Grunwald and H.W.Jones, ibid. 73, 2700 (1951);  
A.H.Fainberg and S.Winstein, ibid. 78, 2770 (1956); 79, 1597,  
1602, 1608 (1957)
9. G.A.Clarke and R.W.Taft, ibid. 84, 2295 (1962)

# К ВОПРОСУ ОБ АНАЛОГИИ МЕЖДУ АКТИВИРОВАННЫМИ СОСТОЯНИЯМИ ЩЕЛОЧНОГО И КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ

И.В. Тальвик

Тартуский государственный университет,  
Лаборатория химической кинетики и катализа  
г.Тарту, Эст.С.С.Р.

Поступило 8 октября 1964 г.

По методу наименьших квадратов нами были обрабо-  
таны по уравнению<sup>1,2</sup>

$$\lg k + \lg k_0 + \rho^* \sigma^{**} + h \left( n_H - 3 + \frac{n_c}{2,5} \right) + \delta E_s^{\circ} \quad (1)$$

( $\rho^*$ ,  $h$  и  $\delta$  индукционная, гиперконъюгационная и стерическая постоянные для данной серии,  $E_s^{\circ}$  — стерическая константа заместителя, свободная от гиперконъюгации,  $n_H$  и  $n_c$  — числа  $\alpha$ -С-Н и  $\alpha$ -С-С связей соответственно) данные щелочного гидролиза эфиров  $\text{RCOOC}_2\text{H}_5$  в воде при температуре  $35^{\circ}\text{C}$ .

Использовались данные из литературы с  $\text{R}=\text{H}^3$ ,  $\text{CH}_3^4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5^4$ ,  $\text{C}_3\text{H}_7^4$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2^5$ ,  $(\text{CH}_3)_3\text{C}^5$ ,  $\text{CH}_3\text{OCH}_2^4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}^6$ ,  $\text{CH}_2\text{Br}^7$ ,  $\text{CH}_2\text{J}^6$ ,  $\text{CHCl}_2^6$ ,  $\text{CHBr}_2^6$ ,  $\text{CCl}_3^6$ .

Полученные результаты приведены в следующей таблице

$\lg k_0$	$\rho^*$	$\delta$	$h$	$R^{**}$
$-0,524 \pm 0,115$	$+2,29 \pm 0,10$	$0,78 \pm 0,08$	$-0,26 \pm 0,09$	0,995

\*\* Коэффициент корреляции

В пределах точности определения величина  $\delta$  совпадает с найденной нами ранее величиной  $\delta = 0,81 \pm 0,05$  для кислотного гидролиза сложных эфиров в воде при  $25^{\circ}\text{C}$ <sup>8</sup>. Этот результат показывает, что сомнения некоторых авторов<sup>9,6</sup> относительно справедливости допущения, сделанного

при выводе уравнения Ингольда-Тафта<sup>I</sup>, об аналогии строения активированных комплексов для щелочного и кислотного гидролиза сложных эфиров, видимо, не обоснованы.

Вычисленные Эуранто<sup>6</sup> по уравнению Ингольда-Тафта величины  $\sigma^*$  для некоторых сильно-электроотрицательных заместителей отличаются от соответствующих величин Тафта, вероятно в связи с изменением механизма кислотного гидролиза соответственных эфиров, как показано нами в<sup>8</sup>.

### Л и т е р а т у р а

1. Тафт, Р.У. Пространственные эффекты в органической химии. Москва 1960. Глава 13.
2. В.А. Пальм. Корреляционные уравнения в органической химии II, Тарту 1963, стр.136-141.
3. R. Leimu, R. Korte, Eevi Laaksonen, Ulla Lehmuskoski, Suomen Kemistilehti B 19, 93 (1946).
4. E.J. Salmi, R. Leimu. Suomen Kemistilehti B 20, 43-48 (1947).
5. И.В. Тальвик. Настоящий сборник. Том I, вып. I, стр. 228-238.
6. E.K. Euranto, Anna-Lusa Moisio. Suomen Kemistilehti B 37, 92-101 (1964).
7. G.J. Nolan, E.S. Amis. J. Phys. Chem. 65, 1556 (1961).
8. И.В. Тальвик, В.А. Пальм, Настоящий сборник. Том I, вып. I, стр. 108-119.
9. N.B. Champman, J. Shorter, J.H. Utley. J. Chem. Soc. 1291-1299 (1963).

To the Problem of the Similarity of the Activated States  
for Alkaline and Acid Hydrolysis of Esters

I.V. Talvik

Chemistry Department, Tartu State University,  
Tartu, Estonian SSR.

Received October 8, 1964

S u m m a r y

The least square treatment for the kinetic data of the alkaline hydrolysis of esters  $\text{RCOOC}_2\text{H}$  (R listed in Russian text) in water at  $35^\circ\text{C}$  was performed according to the equation (1). The result are represented in the Table (R - multiple correlation coefficient). The  $\delta$  value obtained is equal to the value  $\delta = 0,81 \pm 0,05$  for the acid hydrolysis of esters in water at  $25^\circ\text{C}$  <sup>8</sup>. This fact supports the assumption, made by derivation of the Ingold-Taft's equation, about the similarity of the activated states for the alkaline and acid hydrolysis of the esters. The doubts some authors <sup>9,6</sup> did express were caused by the use of the data for acid hydrolysis in water of some esters with strong electron withdrawing R. As it was shown previously by us <sup>8</sup> in such cases the change of the mechanism of acid hydrolysis occurs.

## ОТ РЕДАКЦИИ

Настоящий сборник издается Тартуским государственным университетом по согласованию с Научным советом по теории химического строения, кинетики и катализа АН СССР в целях лучшей координации исследований в области разработки и применения методов расчета скоростей и равновесий органических реакций в зависимости от строения реагирующих молекул и от растворителя.

Наряду с работами сотрудников ТГУ для публикации в этих сборниках будут приниматься статьи других советских авторов, сотрудничающих с редакцией, посвященных следующим проблемам:

а) Разработка и применение методов расчета констант скоростей и равновесия органических соединений путем применения метода корреляционных уравнений и другие вопросы, связанные с этими уравнениями и принципом линейности свободных энергий.

б) Количественные работы, посвященные изучению кинетики и механизма органических реакций в растворах, преследующие цель установления и точной характеристики отдельных элементарных стадий или содержащие сведения, представляющие существенный общетеоретический интерес.

Максимальный допустимый размер статей – 12 стр. машинописи, включая рисунки, список литературы и т.д., за исключением английского резюме. В целях избежания недоразумений, публикацию статей по тематике, указанной в пункте б) желательно предварительно согласовать с редакцией. После предварительного согласования могут быть приняты для публикации также статьи по другим вопросам физической органической химии, представляющие почему-либо особый интерес с точки зрения основной тематики сборников, а также такие, размер которых превышает указанный вы-



ше предел. Предпочтительной формой такого предварительного согласования могла бы служить присылка одного экземпляра текста предлагаемой статьи (к оформлению которого не предъявляется каких-либо особых требований), но можно и ограничиться изложением основных полученных данных и результатов.

По проблематике, указанной выше, будут приниматься для публикации также краткие и предварительные сообщения размером до 2-3 страниц машинописи русского текста, не считая перевода (см. ниже). Присылку кратких сообщений по разделу тематики б) предварительно согласовывать не обязательно. Эти сообщения должны заключать в первую очередь информацию о полученных цифровых данных измерений или вычислений и, в самых общих чертах, описание методики и основные выводы.

Как статьи, так и краткие сообщения будут приниматься только от тех авторов, которые являются постоянными подписчиками сборников и согласны регулярно присылать в адрес редакции копий текстов или оттиски своих статей, связанных с тематикой сборников, направленных для опубликования в другие издания.

За границу сборники будут посылаться ряду (более ста) ученым, работающим в области физической органической химии, в обмен на их научные труды. Кроме того, в порядке межбиблиотечного обмена, сборники будут посылаться многим крупным библиотекам мира и в редакции реферативных журналов.

#### Порядок подписи

В Советском Союзе сборники будут распространяться путем подписки со стороны организаций и отдельных лиц. Подписка может быть постоянной (без необходимости возобновления на каждый год) или на один год, что соответственно указывается на бланке для подписки или письменной заявке.

В целях сокращения объема технической работы по рассылке сборников просьба сотрудникам каждого института

или вуза оформить подписку коллективно на имя одного из подписчиков, с приложением списка остальных. Сборники могут высылаться наложенным платежом, однако, в целях сокращения объема технической работы, было бы желательно, чтобы индивидуальные подписчики переводили бы сумму годовой подписки по почте в начале каждого года. Остаток в конце года будет учтен при оплате подписки за последующий год.

Цена подписки составит не более I руб. за выпуск (до 250 стр.) плюс почтовые расходы. В 1964 году предполагается издать 4 выпуска и сумма годовой подписки составит соответственно около 5 руб. Вся корреспонденцию следует направлять по адресу:

Эст.ССР, г.Тарту, ул.В.Кингисеппа 16, Тартуский гос.университет, кафедра органической химии, Пальму Виктору Алексеевичу.

Заказывать сборники можно в любое время начиная с первого номера, при условии наличия остатка тиража.

#### Порядок издания сборников

В целях достижения максимальной оперативности сборники будут размножаться на ротапринте. Это позволит сократить цикл технической работы при выпуске очередного номера до одного месяца. Таким образом в сборник, выходящий в конце марта, будут включены все принятые статьи и сообщения, поступившие до I-го марта; материалы поступившие с I-го марта по I-е июня, будут включены во второй номер сборника, выходящий в конце июня и т.д. Следовательно, максимальный срок между поступлением и публикацией материалов будет 4 месяца, а минимальный — около одного месяца. Ориентировочный тираж — 800 экз.

Сборники будут публиковаться по мере накопления материала. В случае наличия необходимого количества статей предпочтительными сроками публикации очередного номера будут: март (апрель), июнь (июль), сентябрь (октябрь) и декабрь (январь).

## Правила оформления статей и сообщений

Все публикуемые материалы будут печататься с матриц, получаемых путем фотографирования присланного оригинала и, следовательно, иметь тождественный с последним вид. В связи с этим присылаемый текст, включая рисунки и таблицы, должен быть оформлен и окончательно отредактирован со всей тщательностью самим автором.

К каждой статье необходимо приложить подробное резюме на английском языке размером до  $1/4$  объема статьи. Краткие и предварительные сообщения должны снабжаться английским переводом текста, без повторения рисунков и табличных данных.

Машинописный текст должен быть четким и контрастным (использовать новую ленту) через 1,5 интервала. Для получения большей контрастности под листом первого экземпляра необходимо помещать дополнительную перевернутую копировку с тем, чтобы на тыльной стороне получалась бы зеркальная печать. Формулы, написанные от руки, должны быть выполнены четко черной тушью, избегая слишком тонких линий. То же относится к рисункам, которые следует поместить среди текста по усмотрению авторов, но желательно более симметрично.

Текст должен быть напечатан на белой канцелярской бумаге стандартного формата 21 x 29,5 см и занимать вместе с рисунками и таблицами место в 15,5 x 23,5 см с равномерным оставлением чистых полей сверху, снизу, справа и слева.

Заглавия статей или кратких сообщений следует оформить следующим образом:

Название статьи (заглавными буквами)

Инициалы и фамилии авторов

Название и краткий адрес научного учреждения

Поступило.....(дата  
ставится редакцией)

Заглавия английских резюме и переводов оформляются аналогичным образом, добавляя в середине внизу "Summary" или "Translation" соответственно.

Номерация страниц должна быть поставлена серым карандашом в верхнем правом углу страниц и легко удаляться резинкой.

Ко всем присылаемым материалам следует приложить документацию, необходимую для их публикации в открытой печати. Статьи необходимо представить в 2-х экз.\*

В случае необходимости внесения изменений в статью или невозможности ее опубликования в сборнике, об этом будет сообщено автору в двухнедельный срок.

Для опубликования в сборнике будут приниматься материалы также и от заграничных авторов либо на русском языке, с английским резюме, либо только на английском языке.

Статьи и переписку направлять по указанному выше адресу.

Состав редколлегии

Ответственный редактор: В.А. Пальм

Члены: А.И. Тальвик

Ю.Л.Халдна

РЕДКОЛЛЕГИЯ

---

\* 2-ой экз. может быть обычной машинописной копией.

## FROM the EDITOR

The series "Organic Reactivity" consists of periodically issued collections of express publications in the field of Linear Free Energy Relationships and closely related topics dealing with the mechanism problems. Besides papers from Soviet authors communications from authors abroad could also be accepted. The latter should be written in English only, if there are difficulties in presenting these in Russian. All Russian texts will be provided with English summaries detailed enough to enable one to understand the main contents of the papers.

"Organic Reactivity" will be distributed abroad free of charge to those scientists who agree to send us reprints of all their current publications in the field of physical organic chemistry. The collections of papers will be sent regularly to the main libraries throughout the world as well as to the editorial offices of abstracting journals.

The initial list of distribution has been set down by the Editorial Board. If there is anybody not included in this list who should wish to receive our publication "Organic Reactivity" regularly, it is sufficient for him to send us a set of his own reprints in the field of physical organic chemistry together with a letter asking for our publications and containing a promise to send us his reprints and preprints regularly.

On the basis of current publications in scientific journals the Editorial Board will regularly try to find out the chemists working actively in the field of organic reactivity and mechanisms, in order to involve them in the exchange system described.

For those who may wish to send their papers for publication in "Organic Reactivity" it is useful to know



the following.

Contributions to "Organic Reactivity" can be articles and short or preliminary communications. The size of an article should not exceed 12 typed pages in Russian and its English summary should be not longer than 4 pages. An article in English may be up to 12 pages in length. The size of short or preliminary communication may be up to 3 pages (English summary 1 - 2 pp.)

Contributions will accepted only if they deal with the following topics:

(a) The development and use of the quantitative structure - reactivity and solvent-reactivity relationships based on the use of Linear Free Energy and Extrathermodynamic Relationships (the so called correlation equations, etc.) and all problems connected with these relationships.

(b) The detailed investigations of the mechanisms of organic reactions in solutions if the elementary steps are detected and the respective kinetical and (or) thermodynamical parameters determined.

To avoid any misunderstanding the authors are advised to reach a preliminary agreement with the Editorial Board by sending a letter describing the main contents of the paper proposed (or a rough copy of the latter) if the topic (b) is being considered.

The papers of size over 12 pages in length can be accepted only after a preliminary agreement is achieved.

Short or preliminary communications will be accepted without any preliminary agreement regardless of whether the topic (a) or (b) is considered.

Beginning with September 1964 our periodical will be published every 3 monts: March (or April), June (July), September (October) and December (January). To be included in the current issue a contribution will have to be



received before the 20 th day of the month before those mentioned above (e.g. February 20, etc.)

If there is a danger of a backlog of MSS. accumulating as a result of too many papers accepted, their maximum limit of 12 pages may have to be decreased.

In order to achieve greater operativity, the "Organic Reactivity" will be printed by the rotaprint (photoprint) technique. Therefore the papers submitted should be carefully worded and prepared. They will be reproduced in exactly the same form as submitted by the authors (only the date of reception will be typed by the Editor).

The following requirements should be complied with. The size of the space on a page filled by text or figures must be 15.5 x 23.5 cm. The text should be typed using a new black ribbon and the carbon paper placed facing the back side of the paper. As clear and black a letter print as possible should be obtained. The figures and formulas should be drawn in india ink as distinctly as possible. The titles should be typed as may be seen in this issue.

All the contributions should be in 2 copies the 2-d one being usual typed copy.

Within a fortnight after the day of reception a reply will be sent to the author stating whether the paper submitted has been accepted or not.

The address for correspondence is:

Docent V.Palm, Chemistry Department, Tartu State University, Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Editorial Board

received before the 20 th day of the month before those mentioned above (e.g. February 20, etc.)

If there is a danger of a backlog of MSS. accumulating as a result of too many papers accepted, their maximum limit of 12 pages may have to be decreased.

In order to achieve greater operativity, the "Organic Reactivity" will be printed by the rotaprint (photoprint) technique. Therefore the papers submitted should be carefully worded and prepared. They will be reproduced in exactly the same form as submitted by the authors (only the date of reception will be typed by the Editor).

The following requirements should be complied with. The size of the space on a page filled by text or figures must be 15.5 x 23.5 cm. The text should be typed using a new black ribbon and the carbon paper placed facing the back side of the paper. As clear and black a letter print as possible should be obtained. The figures and formulas should be drawn in india ink as distinctly as possible. The titles should be typed as may be seen in this issue.

All the contributions should be in 2 copies the 2-d one being usual typed copy.

Within a fortnight after the day of reception a reply will be sent to the author stating whether the paper submitted has been accepted or not.

The address for correspondence is:

Docent V.Palm, Chemistry Department, Tartu State University, Tartu, Estonian S.S.R., U.S.S.R.

Editorial Board

## А В Т О Р А М

Редколлегия просит обратить особо тщательное внимание на редактирование и оформление присылаемых статей согласно правилам. В дальнейшем рисунки не будут нами перечерчиваться и т.д., поскольку это задерживает выпуск очередного тома. Все исправления в тексте необходимо сделать путем наклеивания отпечатанных на машинке букв или слов, а не тушью. Английские резюме или их тексты на русском языке должны быть достаточно подробными и содержать расшифровку обозначений в таблицах и на рисунках, если они даны по-русски или не общепринятыми символами.

Статьи, оформленные не по правилам, будут возвращены авторам для доделки.

Одновременно сообщаем, что редколлегия не может в дальнейшем брать на себя перевод текстов английских резюме и вынуждена отдавать эту работу для выполнения в частном порядке. В связи с этим авторам следует в дальнейшем внести плату за перевод текстов резюме в размере 2 руб. за одну машинописную страницу.

РЕДКОЛЛЕГИЯ.

### Замеченная ошибка

В I-ом выпуске сборника при размножении была пропущена I страница. Последняя вложена в этот экземпляр и ее следует поместить сразу после стр.240 I-го выпуска.

Редактор.

### For a Correction of a Mistake

In 1-st issue by multiplying one page was missed. This one is added to the present issue and it should follow after pg.240 of the 1-st issue.

Editor

Цена I руб.